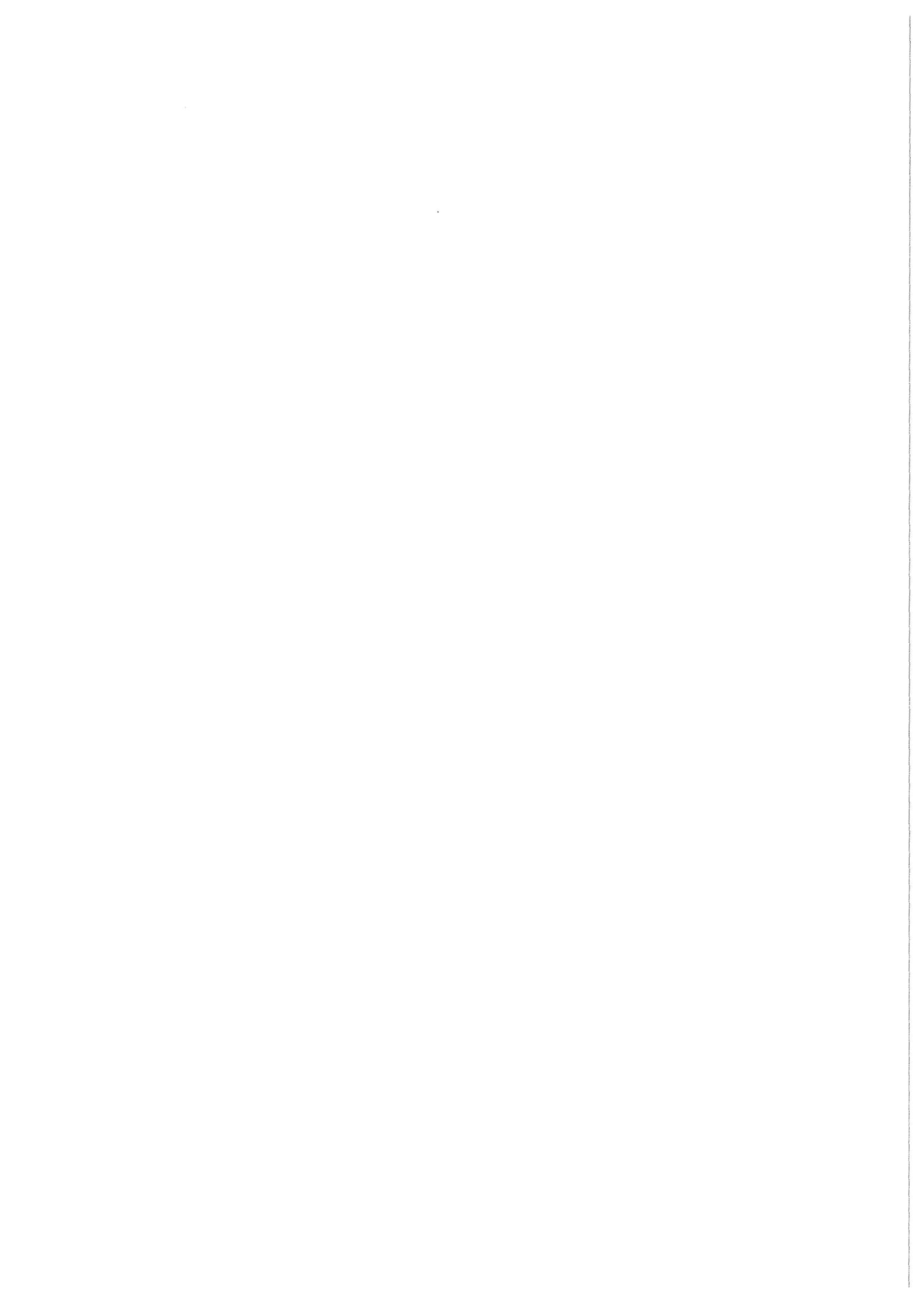


KfK 3930 UF  
Juni 1986

**Die wasserchemische  
Berechnung  
der Kohlensäuregleichgewichte  
unter Berücksichtigung  
der Komplexbildung von Calcium  
und Magnesium sowie  
der Anwesenheit von Phosphat,  
Ammonium und Borsäure**

S. H. Eberle  
Institut für Radiochemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Radiochemie

KfK 3930 UF

Die wasserchemische Berechnung der Kohlensäuregleichgewichte unter Berücksichtigung der Komplexbildung von Calcium und Magnesium sowie der Anwesenheit von Phosphat, Ammonium und Borsäure

S. H. Eberle

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Die theoretischen Grundlagen für die Berücksichtigung der Komplexbildung und der Anwesenheit anderer schwacher Säuren als Kohlensäure bei der wasserchemischen Berechnung der Kohlensäuregleichgewichte werden dargelegt. Ein Computer-Programm WASA2T wird beschrieben, das diese Komponenten berücksichtigt. Es erlaubt die Berechnung des "m-Wertes" und der Gesamtkohlensäure ( $[tCO_3]$ ) aus zwei "Titrationsen" eines Wassers, d.h. aus dem Säure- und Basenverbrauch bis pH 4,3 und 8,2. Weiterhin kann der Calcit-Sättigungsindex und der Calcit-Sättigungs-pH, eine theoretische Titrationskurve und der pH für das Gleichgewicht mit einer Gasphase bekannten  $CO_2$ -Partialdruckes berechnet werden. Vergleiche zwischen dem berechneten und dem gemessenen pH von Wässern ergaben eine Übereinstimmung besser als  $\Delta pH < 0,03$  im Mittel.

Calculation of the carbonic acid equilibria taking into consideration complex formation of calcium and magnesium and the presence of phosphate, ammonia and boric acid

## Summary

The theoretical background is given for considering the presence of complexes and other weak acids than carbonic acid in calculating carbonic acid equilibria in water chemistry. A computer program WASA2T is described, in which the species mentioned are implemented. It allows the calculation of the m-value and total carbonate from one or two titrations of the water (alkalinity and acidity). Furthermore the calculation of the calcit saturation pH, of theoretical titration curves and of the pH for equilibrium with a gas atmosphere of known  $CO_2$  partial pressure respectively is possible. Comparison of the calculated pH with experiments has shown an agreement better than  $\Delta pH < 0,03$  as a mean value.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Physikalisch-chemische Grundlagen
3. Implementierung der Gleichgewichtsbeziehungen in WASA2T
4. Benutzungsanleitung
5. Prüfung der "Richtigkeit" der Rechenergebnisse
6. Überlegungen und Vergleichsrechnungen zur Auswahl der Gleichgewichtskonstanten und Berechnung der Aktivitätskoeffizienten
7. Literatur

## 1. Einleitung

Bei der wasserchemischen Berechnung von "m" und der Gesamtkonzentration der Kohlensäure (Kohlensäuresumme, hier als  $[tCO_3]$  bezeichnet) aus Titrationsdaten oder aus dem pH und dem  $CO_2$ -Partialdruck wird gewöhnlich weder die Anwesenheit anderer schwacher Säuren als Kohlensäure noch die Komplexbildung berücksichtigt. Es wurde jedoch schon verschiedentlich darauf hingewiesen, daß die Säurekapazität KS bzw. die "alkalinity" Beiträge der anderen schwachen Säuren enthält, wenn diese anwesend sind (z.B. Standard Methods 16. Auflage /1/ und F. Morel ind /2/). J.M.Edmont /3/ hat gezeigt, daß bei der Anwendung auf Meerwasser die Anwesenheit von Borsäure nicht vernachlässigt werden darf, wenn man m und  $[tCO_3]$  mit einer Genauigkeit besser als 2 % erhalten will. Bei der Anwendung der Titrationsmethode auf Regenwasser ist nach M.D.Seymour et al. /4/ die Anwesenheit von Ammonium zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck wird in den betreffenden Arbeiten vorgeschlagen, eine Titrationskurve aufzunehmen und diese nach der Methode von Gran /5/ auszuwerten. So gehen z.B. A.L.Bradshaw et al. im GEOSECS-Programm vor /6/. Die "Standard Methods" /1/ schlagen vor, den Endpunkt der Titration mit HCl auf pH 4,5 statt pH 4,3 zu legen, wenn Phosphat anwesend ist. Die Komplexbildung wird in den genannten Arbeiten nicht berücksichtigt.

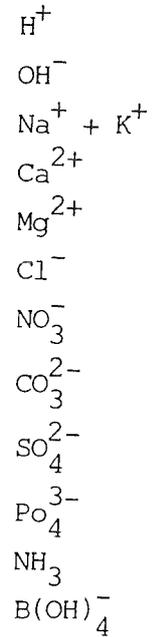
In diesem Bericht wird ein Rechenprogramm WASA2T beschrieben, das sowohl die Anwesenheit von Phosphorsäure, Ammonium und Borat, als auch von Komplexen in die Gleichgewichtsbeziehungen für die Auswertung der Säure- und Basenkapazität zur Ermittlung von m und  $[tCO_3]$  einbezieht. Diese Auswertung geht davon aus, daß die Konzentrationen an Phosphat, Ammonium und Borat anderweitig bestimmt wurden. Wenn die Kohlensäuresumme bekannt ist, kann die Gesamtkonzentration von Phosphat oder Ammonium berechnet werden. Anhand von Modellrechnungen und experimentellen Daten wird die "Richtigkeit" der Rechenergebnisse diskutiert.

WASA2T kann ferner die Auswirkung von "Zusätzen", z.B. Säure oder Lauge, auf den pH, den pH bei anderen Temperaturen oder Ionenstärken und den "Sättigungs-pH" berechnen. Es bietet daneben die Möglichkeit der Eingabe "synthetischer Wasseranalysen" im Sinne von Salzeinwaagen. Auch damit können die o.g. Berechnungen durchgeführt werden.

WASA2T berücksichtigt die in Tabelle 1-1 aufgeführten Konstituenten, welche die anorganischen Hauptbestandteile von Trink- und Abwasser sind. Na und K sind als Summe aufgenommen und hinsichtlich der physikalisch-chemischen Eigenschaften wie reines Na behandelt. Organische Stoffe, insbesondere organische Säuren, bleiben außer Ansatz.

Kieselsäure wird zunächst nicht als Konstituente berücksichtigt, obwohl sie in natürlichen Wässern, z.B. im Rhein, in Konzentrationen von 0,1 mmol/l vorliegen kann. Der pK der ersten Dissoziationsstufe liegt bei 9,9. Im normalen pH-Bereich von Wässern ( $\leq$  pH 8,5) sollte Kieselsäure daher nur einen untergeordneten Einfluß auf die wasserchemischen Kenngrößen haben. Die Größenordnung des Einflusses soll erst untersucht werden, bevor durch Integration der Kieselsäure das Programm weiter kompliziert wird.

TABELLE 1-1

Konstituenten für  
WASA2T

## 2. Physikalisch-chemische Grundlagen

- 2.1 Species-System
- 2.2 Einheiten und Naturkonstanten
- 2.3 Gleichgewichtskonstanten
- 2.4 Aktivitätskoeffizienten und Ionenstärke
- 2.5 Die Berechnung der Gleichgewichtslage aus der Massenbilanz
- 2.6 Grundlagen der wasserchemischen Berechnung der Gleichgewichtslage
- 2.7 Die Berechnung der Gleichgewichtslage ohne Berücksichtigung der Komplexbildung und der Anwesenheit anderer schwacher Säuren als Kohlensäure
- 2.8 Ableitung der Basisgleichungen für die Berücksichtigung der Anwesenheit anderer schwacher Säuren als Kohlensäure
- 2.9 Ableitung der Basisgleichungen für die Berücksichtigung der Komplexbildung
- 2.10 Basisgleichungssatz für die Berechnungen in WASA2T
- 2.11 Die Pufferungsintensität
- 2.12 Der Sättigungsindex

## 2. Physikalisch-chemische Grundlagen

### 2.1 Species-System

#### - Species

Die als selbständige chemische Individuen berücksichtigten Teilchenarten werden als "Species" bezeichnet. Sie sind vollständig in Tabelle 2.1-1 zusammengestellt. Innerhalb des Programms und im nachstehenden Text wird auf Species durch ihre Nummern Bezug genommen. Die Gesamtheit der berücksichtigten Species und ihrer Bildungskonstanten wird als "System" bezeichnet.

#### - Konstituenten

Konstituenten sind diejenigen Species, die als nicht weiter dissoziierbar gelten und durch deren Assoziation die "Verbindungen" entstehen. Für jede Konstituente ist die Stoffmenge in einem abgegrenzten Wasservolumen konstant, d.h. für sie kann eine Massenbilanz aufgestellt werden. Die Gesamtkonzentration einer Konstituente X wird mit [tX] bezeichnet. Das Präfix "t" steht dabei für "total". Ein Kleinbuchstabe wurde gewählt, um von dem dahinterstehenden Elementsymbol klar abzugrenzen. Ein Postfix t, wie überhaupt jeder nachgestellte Buchstabe an Elementsymbolen, kann zu Mißdeutungen führen: Pt, Platin oder Gesamtphosphat?

Die in freier Form vorliegende, d.h. nicht an andere Konstituenten  $Y_i$  gebundene Konstituente X wird als Konstituenten-Species bezeichnet.

Die Konstituenten haben die Species-Nummern 1 bis 14. Konstituenten 13 und 14 sind Pseudospecies, deren Konzentrationen das Programm so festlegt, daß die Ladungsbilanz null wird. Sie werden nur zur Berechnung der Ionenstärke verwendet und dienen im übrigen dem Datenaustausch mit dem Programm MULTIA4 /7/.

#### - Verbindungen

Die Verbindungen entstehen durch Assoziation der Konstituenten, für sie gilt das Massenwirkungsgesetz. Jede Verbindung ist durch Art und Anzahl (stöchiometrischer Index)

TABELLE 2.1-1

Liste der in WASA2T berücksichtigten chemischen Species

H.....:	1
OH.....:	2
CO3.....:	3
SO4.....:	4
Cl.....:	5
NO3.....:	6
Na+K.....:	7
Ca.....:	8
Mg.....:	9
PO4.....:	10
NH3.....:	11
B(OH)4 ...:	12
{LB-}-Ion:	13
{LB+}-Ion:	14
HCO3.....:	15
H2CO3.....:	16
HPO4.....:	17
H2PO4.....:	18
H3PO4.....:	19
NH4.....:	20
H3BO3 ...:	21
CaCO3.....:	22
MgCO3.....:	23
CaHCO3...:	24
MgHCO3...:	25
CaSO4.....:	26
MgSO4.....:	27
CaPO4.....:	28
MgPO4.....:	29
CaHPO4...:	30
MgHPO4...:	31
CaH2PO4...:	32
MgH2PO4...:	33
Ca(OH) ...:	34
Mg(OH) ...:	35
*Calcit...:	36
*Gips ...:	37
#CO2(bar):	38

der darin vorkommenden Konstituenten und ihre Bildungskonstante charakterisiert. Die Verbindungen haben die Species-Nummern 15 bis 38. Specie 36 (Calcit), 37 (Gips) und 38 (CO<sub>2</sub>-Gas) sind von besonderer Natur, nämlich Komponenten anderer Phasen. Sie werden bei Massenbilanzen nicht berücksichtigt. Letztere gelten nur für die Wasserphase. In der Species-Liste sind sie enthalten, weil der Sättigungsgrad in Bezug auf sie berechnet wird. Die Verbindung Wasser tritt in WASA2T explizit nicht auf.

#### - Einfache Verbindungen und Komplexe

Als "einfache Verbindungen" werden die Assoziate der Anionen und von NH<sub>3</sub> mit Wasserstoffionen bezeichnet. Alle anderen Verbindungen zwischen den Konstituenten sind "Komplexe". Zwischen diesen beiden Verbindungstypen zu unterscheiden, ist zweckmäßig, u.a. weil bei der praktischen Berechnung schnellere "Konvergenz" erreicht wird, wenn man erst ohne und dann mit Komplexen rechnet.

Die einfache Verbindung H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist das Gleichgewichtsgemisch CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Tatsächlich liegen nur ca. 0,1 % Kohlensäure vor.

## 2.2 Einheiten und Naturkonstanten

#### - Einheiten

Die Konzentrationsangaben sind in mol/l, der Partialdruck in bar, die elektrolytische Leitfähigkeit in mS/m, Bildungsenthalpien sowie Wärmekapazitäten in J angegeben.

#### - Konzentration und Aktivität

WASA2T verwendet nur die Konzentration, die Aktivitätskoeffizienten werden in die Bildungskonstanten einbezogen (siehe 2.3). Im vorliegenden Text sind die Symbole wie folgt:

[x] : Konzentration

{x} : Aktivität

#### - Naturkonstanten

Die verwendeten Naturkonstanten sind aus A.Ruland, "Küster-Thiel Rechentafeln für die Chemische Analytik", 102.Auflage /8/ entnommen. T<sub>C</sub> bedeutet die Temperatur in Grad Celsius.

Gaskonstante:  $R_o = 8,31441 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Temperatur:  $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

Dielektr. Konst. des Wassers:  $DK = 87,74 + 0,40008 \cdot T_C + 0,0009388 \cdot T_C^2 + 0,00000141 \cdot T_C^3$

### 2.3 Gleichgewichtskonstanten

#### - Definition

Sämtliche Gleichgewichtskonstanten sind im Sinne der Bildungsreaktion der betreffenden Verbindung aus den Konstituenten definiert; Symbol: "B". Es werden thermodynamische Gleichgewichtskonstanten "B", die durch die Aktivitäten definiert sind, und Konzentrationskonstanten  $B^*$ , die durch die Konzentrationen definiert sind, unterschieden. Beispiele:

$$\text{thermodynamische Konstante } B_{20} = \frac{\{NH_4^+\}}{\{H\} \cdot \{NH_3\}}$$

$$\text{Konzentrationskonstante } B_{20}^* = \frac{[NH_4^+]}{[H] \cdot [NH_3]}$$

Der Index der Konstanten ist die Species-Nummer.

Zwischen den beiden Konstantentypen besteht in diesem Fall folgender Zusammenhang ( $\gamma$  = Aktivitätskoeffizient):

$$(2.3-1) \quad B_{20}^* = B_{20} \cdot \frac{\gamma_H \cdot \gamma_{NH_3}}{\gamma_{NH_4}}$$

Allgemein ausgedrückt ist die Konzentrationskonstante das Produkt aus thermodynamischer Gleichgewichtskonstanten und den Aktivitätskoeffizienten. WASA2T führt alle Berechnungen mit Konzentrationskonstanten aus, die ihrerseits nur neu berechnet werden, wenn eine neue Temperatur oder Ionenstärke eingegeben wird.

Der Aktivitätskoeffizient wird explizit nur bei der Umrechnung zwischen pH und Wasserstoffionenkonzentration verwendet.

#### - Beziehung zu den üblichen Dissoziationskonstanten

Zwischen den B-Konstanten und den üblichen Säure-Dissoziationskonstanten "K" einer N-basisigen Säure besteht folgende allgemein gültige Beziehung:

$$(2.3-2) \quad B(J) = 1 / \prod_{i=1}^J K_{N+1-i}$$

Für die Kohlensäure gilt also:

$$B_{15} = B(1) = 1/K_2$$

$$B_{16} = B(2) = 1/K_1 \cdot K_2$$

- Temperaturabhängigkeit

Der Umrechnung der Gleichgewichtskonstanten auf andere Temperaturen liegt die Van't-Hoff-Gleichung zugrunde.

Sie wird in einer Form angeschrieben, die eine von der Temperatur unabhängige Reaktions-Wärmekapazität " $\Delta C_p^\circ$ " der Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$  annimmt (Temp. in K):

$$(2.3-3) \quad \lg B = \lg B^\circ + \frac{\Delta H^\circ}{2,302 \cdot R_0} \cdot F1 + \frac{\Delta C_p^\circ}{2,302 \cdot R_0} \cdot F2$$

$$F1 = \left( \frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{T} \right)$$

$$F2 = \ln \left( \frac{T^\circ}{T} \right) + \left( \frac{T}{T^\circ} \right) - 1$$

Hierbei und insgesamt in dieser Arbeit bezeichnet das hochgestellte "°" die auf 1 Mol und 25°C (= 298,15 K) bezogenen Größen. Wie genau diese Gleichung die Temperaturabhängigkeit beschreibt, wird in Abschnitt 6.1 diskutiert.

- Zahlenwerte

Die Gleichgewichtskonstanten wurden sämtlich der Literatur entnommen und zwar Arbeiten, die "thermodynamische" Konstanten durch Extrapolation der bei mehreren Ionenstärken gemessenen Größe auf Ionenstärke null ermittelten. Diese "Konstanten" sind im Prinzip unabhängig von Annahmen über den Einfluß der Ionenstärke auf den Aktivitätskoeffizienten.

Die in WASA2T einprogrammierten Zahlenwerte sind in Tabelle 2.3-1 zusammengestellt. Mit wenigen Ausnahmen sind es die gleichen wie in MULTI4 /7/. Auf diese wird in Ab-

schnitt 6.1 eingegangen. Besonders wichtig ist, daß für das Löslichkeitsprodukt des Calcit nicht der derzeitige Zahlenwert der "Deutschen Einheitsverfahren" /11/, sondern der von N.Plummer + E.Busenberg /9/ einprogrammiert ist. Diese beiden Zahlenwerte des Löslichkeitsproduktes unterscheiden sich erheblich, wobei nach eigenen Untersuchungen derzeit anzunehmen ist, daß der von Plummer + Busenberg richtig ist oder jedenfalls näher an der Wahrheit liegt. In späteren Versionen von WASA2T könnte sich der Zahlenwert dieser Konstanten nochmals ändern. Siehe hierzu Abschnitt 6.1.

TABELLE 2.3-1 Gleichgewichtskonstanten

No	Specie	log B(25)	delta H J/mol	delta Cp J/mol*K
2	OH.....:	-13.996	56532	-197
15	HCO3.....:	10.329	-14935	289
16	H2CO3.....:	16.685	-24184	615
17	HPO4.....:	11.967	-4376	440
18	H2PO4.....:	19.167	-8462	653
19	H3PO4.....:	21.315	-770	825
20	NH4.....:	9.245	-52186	4
21	H3BO3 ...:	9.234	-14227	201
22	CaCO3.....:	3.245	14504	368
23	MgCO3.....:	2.888	13398	548
24	CaHCO3...:	11.408	-3337	147
25	MgHCO3...:	11.397	-11677	469
26	CaSO4.....:	2.310	7583	172
27	MgSO4.....:	2.135	8914	105
28	CaPO4.....:	6.459	12979	0
29	MgPO4.....:	6.589	12979	0
30	CaHPO4...:	14.837	-11187	-444
31	MgHPO4...:	15.215	-11556	-147
32	CaH2PO4...:	20.571	-17924	96
33	MgH2PO4...:	21.057	-15144	-96
34	Ca(OH) ..:	1.300	7717	490
35	Mg(OH) ..:	2.332	8692	57
36	*Calcit...:	-8.473	-9697	-360
37	*Gips ...:	-4.618	-1076	-314
38	#CO2(bar):	18.157	-4137	456

WASA2T bietet die Möglichkeit, andere Sätze von Gleichgewichtskonstanten, die in einem mit CALL aufzurufenden Unterprogramm enthalten sind, zu laden. Hierzu siehe Abschnitt 4.4 "Programmstart".

## 2.4 Aktivitätskoeffizienten und Ionenstärke

- Aktivitätskoeffizientengleichung

Für die Aktivitätskoeffizienten ist die erweiterte Debye-Hückel-Gleichung einprogrammiert:

(2.4-1)

$$\lg \gamma_j = \frac{-A \cdot z_j^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a_j \cdot B \cdot \sqrt{I}} + \beta_j \cdot I$$

$$A = 1,823 \cdot 10^6 / (T \cdot DK)^{3/2}$$

$$B = 50,3 / (T \cdot DK)^{1/2}$$

TABELLE 2.4-1

Ion-size-parameter  
für WASA2T

mit DK = Dielektrizitätskonstante des Wassers, T = Temp. in K, I = Ionenstärke in mol/l,  $z_j$  = Ionenladungszahl,  $a_j^0$  = Ion-Size-Parameter und  $\beta_j$  = Korrekturfaktor, der nach E.Hückel die Beeinflussung der Dielektrizitätskonstanten des Wassers durch die gelösten Stoffe repräsentiert.

- Ion-size-parameter

Die einprogrammierten Ion-size-parameter  $a_j^0$  sind in Tabelle 2.4-1 zusammengestellt. Sie sind nicht gleich den früher von uns im Rechenprogramm MULTIA /7/ verwandten, sondern wurden aufgrund spezieller Überlegungen neu aus Daten der mittleren Aktivitätskoeffizienten von Salzen abgeleitet. Damit wird eine erheblich bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erreicht, als mit dem "alten", auf Kjelland /26/ zurückgehenden Satz von  $a_j^0$ -Werten. Die Überlegungen und Vorgehensweise zur Ermittlung der Ion-size-parameter sind in Abschnitt 6.3 dargelegt.

-  $\beta$ -Parameter

In dem einprogrammierten Satz von Konstanten sind alle  $\beta_j = 0$ , d.h. es wird die Debye-Hückelgleichung mit nur einem Glied verwendet, wie auch schon im Programm MULTIA /7/. Das Hinzunehmen von  $\beta \cdot I$  in den WASA2T-Algorithmen ermöglicht die Verwendung anderer Konstantensätze, die entweder durch Umprogrammieren der DATA-Statements im Programmteil Sub-sysb oder Aufrufen einer Subroutine

No	Specie	Ion Size Par.
1	H.....:	6.8
2	OH.....:	4.1
3	CO3.....:	4.0
4	SO4.....:	2.7
5	Cl.....:	4.5
6	NO3.....:	2.1
7	Na+K.....:	5.0
8	Ca.....:	5.4
9	Mg.....:	6.3
10	PO4.....:	4.8
11	NH3.....:	3.0
12	B(OH)4 ..:	4.5
13	{LB-}-Ion:	4.5
14	{LB+}-Ion:	5.0
15	HCO3.....:	1.1
16	H2CO3.....:	3.0
17	HPO4.....:	3.3
18	H2PO4.....:	.7
19	H3PO4.....:	3.0
20	NH4.....:	3.5
21	H3BO3 ..:	3.0
22	CaCO3.....:	3.0
23	MgCO3.....:	3.0
24	CaHCO3....:	3.0
25	MgHCO3....:	3.0
26	CaSO4.....:	3.0
27	MgSO4.....:	3.0
28	CaPO4.....:	3.0
29	MgPO4.....:	3.0
30	CaHPO4....:	3.0
31	MgHPO4....:	3.0
32	CaH2PO4...:	3.0
33	MgH2PO4...:	3.0
34	Ca(OH) ..:	3.0
35	Mg(OH) ..:	3.0
36	*Calcit...:	3.0
37	*Gips ...:	3.0
38	#CO2(bar):	3.0

"Waskon-xyz" aktiviert werden können. Siehe hierzu Abschnitt 4.4: Programmstart.

- Ionenstärke

Die Ionenstärke ist wie üblich durch folgende Beziehung definiert:

$$(2.4-2) \quad I = 0,5 \cdot \sum Z_J^2 \cdot [X_J]$$

worin  $Z_J$  die Ladungszahl und  $[X_J]$  die Konzentration in mol/l ist.

Sie wird WASA2T als Eingabeparameter zur Verfügung gestellt. Mit drei Soft-Key-Optionen kann sie aus anderen Eingabegrößen berechnet werden (s. 3.7 und 4.8).

Bei der Auswertung von wasserchemischen Titrationsarbeiten arbeitet WASA2T normalerweise mit der "exp. Ionenstärke", die über das Keyboard einzugeben ist oder durch Soft-Key-Operationen berechnet wird. Verändert wird die exp. Ionenstärke vom Programm, wenn sie mit den Gesamtkonzentrationen nicht kompatibel ist. Nach Abschluß der Berechnung der Konzentrationen der Verbindungen wird eine "berechnete Ionenstärke" ermittelt und ausgegeben. Man kann daran überprüfen, ob die eingegebene Ionenstärke vernünftig ist und sie erforderlichenfalls ändern. Die berechnete Ionenstärke gleicht um so mehr der wahren, je genauer und vollständiger die Konzentration der Konstituenten bekannt ist. Bei unvollständigen Analysendaten ist sie niedriger.

Bei der Berechnung von Titrations- und von Zusätzen wird die Änderung der Ionenstärke berücksichtigt - hierzu und zu dem grundsätzlichen Problem der Ionenstärkeermittlung siehe Abschnitt 3.7 und 6.5.

## 2.5 Die Berechnung der Gleichgewichtslage aus der Massenbilanz

- angenommene Ausgangslage

Praktisch alle neueren Rechenprogramme für multiple Gleichgewichte in Lösung gehen von folgender Ausgangslage aus:

- Die Gesamtkonzentrationen der Konstituenten sind genau, wenigstens aber vollständig bekannt.
- Die Bildungskonstanten und die Temperatur sind bekannt.
- Die Gleichgewichtszusammensetzung ist gesucht, d.h. die Konzentration aller Species.

WASA2T kann Rechnungen mit dieser Ausgangslage ausführen, darüberhinaus aber auch die Gesamtkonzentration einiger Konstituenten aus Titrationsdaten berechnen, Das bedingt, wie in 2.6 ausgeführt werden wird, einige Modifikationen bei der Formulierung des Gleichungssatzes und die Einführung einer zusätzlichen Konzentrationsgröße. Es unterscheidet sich darin von den meisten anderen Rechenprogrammen für multiple Gleichgewichte in Lösung, z.B. MULTI4 /7/, WATEQ /10/, GEOSECS /6/, EQ3/6 /38/.

- Beispiel-System

Zur Ableitung der Beziehungen für die Berechnung der Gleichgewichtslage wird im folgenden von einem verkürzten Species-System mit den Konstituenten Natrium, Calcium, Chlorid, Kohlensäure und Phosphorsäure ausgegangen. Damit soll eine bessere Übersichtlichkeit der Gleichungen erreicht werden. Die Nummern der Species-Liste von WASA2T werden beibehalten. Die verkürzte Species-Liste ist in Tabelle 2.5-1 zusammengestellt.

TABELLE 2.5-1

Speciesliste des verkürzten Species-Systems

No.	Specie
1	$H^+$
2	$OH^-$
3	$CO_3^{2-}$
5	$Cl^-$
7	$Na^+$
8	$Ca^{2+}$
10	$PO_4^{3-}$
15	$HCO_3^-$
16	$H_2CO_3$
17	$HPO_4^{2-}$
18	$H_2PO_4^-$
19	$H_3PO_4$
22	$CaCO_3^0$
24	$CaHCO_3^-$
34	$Ca(OH)^-$
0	$H_2O$

1-5: Konstituenten  
15-19: einfache Verbindungen  
22-34: Komplexe

- Massenbilanz und Basis-Gleichungssatz

Die Massenbilanz gilt für jede Konstituente und ist die Summation über alle Species, die eine bestimmte Konstituente enthalten.

$$(2.5-1) \quad [tx] = [x] + v_1 \cdot [\text{Verb.1}] + v_2 \cdot [\text{Verb.2}] \dots$$

Hierin ist  $v_1, v_2$  usw. der stöchiometrische Index für  $x$  in der Verbindung.

Die vollständige Massenbilanz der 7 Konstituenten des Beispiel-Systems ist

$$(2.5-2) \quad \begin{aligned} \{tH\} &= \{H\} + \{HCO_3\} + 2 \{H_2CO_3\} + \{HPO_4\} + 2 \{H_2PO_4\} + 3 \{H_3PO_4\} + \{CaHCO_3\} + \{H_2O\} \\ \{tOH\} &= \{OH\} + \{Ca(OH)\} + \{H_2O\} \\ \{tCO_3\} &= \{CO_3\} + \{HCO_3\} + \{H_2CO_3\} + \{CaCO_3\} + \{CaHCO_3\} \\ \{tPO_4\} &= \{PO_4\} + \{HPO_4\} + \{H_2PO_4\} + \{H_3PO_4\} \\ \{tNa\} &= \{Na\} \\ \{tCl\} &= \{Cl\} \\ \{tCa\} &= \{Ca\} + \{CaHCO_3\} + \{CaCO_3\} + \{Ca(OH)\} \end{aligned}$$

Führt man in diese Gleichungen die Gleichgewichtsbeziehungen ein, so erhält man das Basis-Gleichungssystem:

(2.5-3)

$$\begin{aligned} \{tH\} &= \{H\} + B_{15}^x \{H\} \cdot \{CO_3\} + 2 \cdot B_{16}^x \{H\}^2 \{CO_3\} + B_{17}^x \{H\} \cdot \{PO_4\} + 2 \cdot B_{18}^x \{H\}^2 \{PO_4\} + 3 \cdot B_{19}^x \{H\}^3 \{PO_4\} + B_{24}^x \{H\} \cdot \{Ca\} \cdot \{CO_3\} + B_6^x \{H\} \cdot \{OH\} \\ \{tOH\} &= \{OH\} + B_{34}^x \{OH\} \cdot \{Ca\} + B_0^x \{H\} \cdot \{OH\} \\ \{tCO_3\} &= \{CO_3\} + B_{15}^x \{H\} \cdot \{CO_3\} + B_{16}^x \{H\}^2 \{CO_3\} + B_{22}^x \{Ca\} \cdot \{CO_3\} + B_{24}^x \{H\} \cdot \{Ca\} \cdot \{CO_3\} \\ \{tPO_4\} &= \{PO_4\} + B_{17}^x \{H\} \cdot \{PO_4\} + B_{18}^x \{H\}^2 \{PO_4\} + B_{19}^x \{H\}^3 \{PO_4\} \\ \{tNa\} &= \{Na\} \\ \{tCl\} &= \{Cl\} \\ \{tCa\} &= \{Ca\} + B_{22}^x \{Ca\} \cdot \{CO_3\} + B_{24}^x \{H\} \cdot \{Ca\} \cdot \{CO_3\} + B_{34}^x \{Ca\} \cdot \{OH\} \end{aligned}$$

Die Basisgleichungen enthalten nur die Bildungskonstanten, die Gesamtkonzentrationen und die Konzentrationen der Konstituentenspecies. Ziel ist es, die letzteren zu berechnen. Wenn das erreicht ist, kann in einem zweiten Schritt mittels der Gleichgewichtsbeziehungen die Konzentration der Verbindungen errechnet werden. Der Lösungsweg ist also in zwei Schritte unterteilbar.

Der Basis-Gleichungssatz hat genau eine Lösung, wenn die Konzentrationen sowie Bildungskonstanten nur positiv sein können - und nur das ist physikalisch-chemisch sinnvoll.

Ein wesentliches Faktum dieses Basisgleichungssatzes ist, daß es Wasser als Verbindung enthält und enthalten muß, wenn die Wasserstoffionenkonzentration ebenfalls errechnet werden soll. Einige Rechenprogramme, z.B. WATEQ /10/, umgehen diese Schwierigkeit, indem der pH für die Lösung vorgegeben werden muß. Das ist für die Wasserwerkspraxis nicht adäquat, da ja gerade die Berechnung des pH eine der häufigen Aufgaben ist.

#### Lösung des Basisgleichungssatzes

Die numerische Berechnung der Konzentrationen der Konstituenten-Species aus dem Basis-Gleichungssatz ist nicht durch direktes Vorgehen möglich, weil einige der Konzentrationen mit höherer Potenz als 1 vorkommen. Man geht iterativ vor, wofür Startwerte erforderlich sind. Es gibt eine ganze Reihe von Ansätzen dazu, die hier nicht im einzelnen beschrieben werden sollen /7, 10, 6, 38/. Alle diese Ansätze leiden darunter, daß die Iteration in manchen Fällen divergent ist und keine Lösung findet. Ein Hauptgrund dafür sind die enormen Größenunterschiede der Konzentrationen. Bei pH 1 z.B. ist in einer 1 M Phosphorsäure die Konzentration des  $\text{PO}_4^{3-}$  - Specie etwa  $10^{-20}$  M, d.h. diese wird in der Massenbilanz wegen der meist nur 14 Stellen betragenden Rechengenauigkeit gar nicht erfaßt. Sehr kleine Konzentrationen oder große Bildungskonstanten führen oft auch zu einem Gleitkommaüberlauf oder -unterlauf bzw. singulären Matrizen.

## 2.6 Grundlagen der wasserchemischen Berechnung der Gleichgewichtslage

Als "wasserchemische Berechnung" wird hier die Vorgehensweise der Wasserwerkspraxis zur Ermittlung der Kohlensäurekonzentration aus Titrationsdaten bezeichnet. Diese Berechnungsart ist auch praktisch, wenn die Kohlensäurekonzentration an sich bekannt ist. Sie wird in WASA2T angewandt.

- Ausgangslage bei der üblichen Wasseruntersuchung

Im Gegensatz zu der bei 2.5 beschriebenen Ausgangslage sind bei der überwiegenden Mehrzahl der in einem Wasseruntersuchungslaboratorium auszuwertenden Analysen weder die Konstituenten vollständig bekannt, noch kann man auf ausreichende Genauigkeit in allen Fällen vertrauen.

Vielfach interessiert man sich nur für bestimmte Konstituenten und Verbindungen. Vor allem ist der pH eine Schlüsselgröße, die einerseits gemessen wird und andererseits berechnet werden soll.

- Einbeziehung der Ladungsbilanz

Die wasserchemische Berechnung basiert auf der Einbeziehung der Ladungsbilanz in den Basis-Gleichungssatz, d.h. der Voraussetzung der Elektroneutralität der Lösung. Überdies wird die ganze Berechnung mit der Wasserstoffionenkonzentration als Hauptvariable durchgeführt.

In allgemeiner Form lautet die Ladungsbilanz:

$$(2.6-1) \quad \sum Z_i \cdot [\chi_i] = 0$$

d.h. die Summe aller Produkte der Specieskonzentration und deren Ladungszahl ist null ( $Z_i = \text{Ladungszahl}$ ).

- Der m-Wert

Die wasserchemische Behandlung des Problems geht so vor, daß die Ladungsbilanzgleichung in der Form angeschrieben wird, daß alle starken Elektrolyte links und alle schwachen Elektrolyte rechts vom Gleichheitszeichen angeschrieben werden:

$$(2.6-2) \quad \left( \begin{array}{l} \text{Ladungsbilanz der} \\ \text{starken Elektrolyte} \end{array} \right) = - \left( \begin{array}{l} \text{Ladungsbilanz der} \\ \text{schwachen Elektrolyte} \end{array} \right)$$

Man bezeichnet nun die Ladungsbilanz der Gesamtkonzentration der starken Elektrolyte als m-Wert (im Englischen "alkalinity"):

(2.6-3)

$$m = \left( \begin{array}{l} \text{Ladungsbilanz der} \\ \text{Gesamtkonzentrationen} \\ \text{der starken Elektrolyte} \end{array} \right)$$

Was als starker bzw. schwacher Elektrolyt definiert wird, ist im Prinzip eine Ermessensfrage! Gewöhnlich werden die schwachen Säuren und Basen sowie  $H^+$  und  $OH^-$  zu den schwachen Elektrolyten gezählt.

Die Bezeichnung "m-Wert" geht auf die Bestimmung der Kohlensäure durch Titration bis zum Umschlag von Methylorange zurück. Diese Titration wird heute bis genau pH 4,3 durchgeführt. Gewöhnlich führt man eine zweite Titration bis pH 8,2 aus. Der Säureverbrauch wird als Säurekapazität KS und der Basenverbrauch als Basenkapazität KB bezeichnet.

m hat die Dimension einer Konzentration und ist für ein Wasser eine Konstante, solange kein starker Elektrolyt zugefügt oder hinweggenommen wird. Die Änderung von m ist zahlengleich mit der Änderung der Äquivalent-Konzentration der starken Elektrolyte. Veränderungen der Konzentration schwacher Elektrolyte haben keinen Einfluß auf m. Wenn man also dem Wasser z.B. Ammoniak zufügt, bleibt m gleich.

In vielen Fällen sind die Gesamtkonzentrationen nicht vollständig oder genau bekannt, trotzdem läßt sich m ermitteln. Um den Ursprung kenntlich zu machen, wird die aus den [tX] berechnete Größe wie folgt bezeichnet

$$(2.6-4) \quad m(\text{stark}) = m(\text{ber. aus } [tX]_{\text{stark}})$$

Im Idealfall ist  $m=m(\text{stark})$ . WASA2T verwendet programmintern  $m(\text{stark})$ , z.B. als 1.Näherung für m.

Bei der Entwicklung von WASA2T wurde es als nützlich gefunden, auch für die Ladungsbilanz der schwachen Elektrolyte eine Kurzbezeichnung zu haben:

(2.6-5)

$$m(\text{schwach}) = - \left( \begin{array}{l} \text{Ladungsbilanz} \\ \text{aller Species der} \\ \text{schwachen Elektrolyte} \end{array} \right)$$

Diese Größe ist eine Funktion der Gesamtkonzentration der schwachen Elektrolyte, des pH, der Temperatur und der Ionenstärke. Im Gleichgewicht gilt

$$(2.6-6) \quad m = m(\text{schwach})$$

Bei der Berücksichtigung der Komplexbildung ist  $m(\text{schwach})$  auch eine Funktion der Konzentration der komplexbildenden starken Elektrolyte! Die Nützlichkeit von  $m(\text{schwach})$  liegt z.B. darin, daß es für verschiedene pH-Werte berechnet werden kann und dann die Differenz  $m - m(\text{schwach})$  das  $\Delta m$  ist, das man "zusetzen" muß, um diesen pH zu erreichen.

- der p-Wert

In den "Deutschen Einheitsverfahren" /11/ und in "Wasserchemie für Ingenieure" /15/ ist als weitere wasserchemische Größe der "p-Wert" definiert:

$$(2.6-7) \quad p = -[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}]$$

Die Bezeichnung stammt aus der Zeit, als die zur Bestimmung der Kohlensäure erforderliche zweite Titration bis zum Umschlag von Phenolphthalein ausgeführt wurde. Heute wird bis pH 8,2 titriert und das Ergebnis ist die Basenkapazität  $\text{KB}_{8,2}$  (oder Säurekapazität  $\text{KS}_{8,2}$ , wenn das Wasser einen pH über 8,2 hat).

Bei Abwesenheit anderer schwacher Säuren als Kohlensäure gilt streng

$$(2.6-8) \quad m - p = [\text{tCO}_3]$$

Weil für viele natürliche Wässer näherungsweise  $m \approx \text{KS}_{4,3}$  und  $p \approx -\text{KB}_{8,2}$  ist, bildet die Summe von  $\text{KS}_{4,3}$  und  $\text{KB}_{8,2}$  einen Näherungswert für  $\text{tCO}_3$ . Das wird verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß praktisch alle Kohlensäure bei pH 4,3 als  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und bei pH 8,2 als  $\text{HCO}_3^-$  vorliegt. Der gesamte Reagenzverbrauch zwischen diesen beiden pH entspricht somit etwa der Titration eines Protons der Kohlensäure.

2.7 Die Berechnung der Gleichgewichtslage ohne Berücksichtigung der Komplexbildung und der Anwesenheit anderer schwacher Säuren als Kohlensäure

Die nachstehend abgeleitete Basisgleichung ist der Stand der Wasserwerkspraxis für die Behandlung des Kohlesäuresystems. Für die Ableitung wird aus Platzgründen das Beispiel-System (Tab. 2.5-1) herangezogen und nicht das vollständige WASA2T-Species-System.

- m-Wert

Der m-Wert ist für das Beispiel-System definiert als

$$(2.7-1) \quad m = [tNa] + 2 \cdot [tCa] - [tCl]$$

Er wird aber nicht aus den Gesamtkonzentrationen berechnet, sondern durch die Titrationsauswertung ermittelt.

- Basisgleichung

Für das vereinfachte Beispielsystem ohne Berücksichtigung der Komplexbildung ist  $m(\text{schwach})$  wie folgt definiert:

$$(2.7-2) \quad m(\text{schwach}) = [OH] - [H] + 2 \cdot [CO_3] + [HCO_3]$$

Verknüpft man diese Beziehung mit der Massenbilanzgleichung der Kohlensäure aus 2.5-3, so ergibt sich:

$$(2.7-3) \quad m(\text{schwach}) = [OH] - [H] + [tCO_3] \cdot \frac{2 + B_{15}^* [H]}{1 + B_{15}^* [H] + B_{16}^* [H]^2}$$

Der mit  $[tCO_3]$  verbundene Faktor enthält nur die Bildungskonstanten und die Wasserstoffionenkonzentration. Zur Vereinfachung beim praktischen Umgang mit den Beziehungen ist es zweckmäßig, ihn als eine besondere Größe, den "Ladungsbilanzfaktor" zu definieren.

$$(2.7-4) \quad FC = \frac{2 + B_{15}^* [H]}{1 + B_{15}^* [H] + B_{16}^* [H]^2}$$

Dieser Faktor ist identisch mit dem sog. Äquivalenzfaktor  $\psi$  von "Wasserchemie für Ingenieure" /11/.

Berücksichtigt man noch die Gleichgewichtsbedingung  $m = m(\text{schwach})$  sowie den Zusammenhang  $[\text{OH}] = B_2^* / [\text{H}]$ , worin  $B_2^*$  das Ionenprodukt des Wassers ist, so findet man für die Basisgleichung:

(2.7-5)

$$m = \frac{B_2^*}{[\text{H}]} - [\text{H}] + [\text{tCO}_3] \cdot FC$$

Sie beschreibt das Wasser in Bezug auf die Kohlensäure vollständig, wenn keine anderen schwachen Säuren anwesend sind und die Komplexbildung vernachlässigt wird. Vollständig bedeutet dabei, daß bei Kenntnis von zwei der drei Variablen  $[\text{H}]$ ,  $m$  und  $[\text{tCO}_3]$  die Dritte berechnet werden kann. Damit sind alle Species-Konzentrationen des Systems errechenbar, d.h. die Gleichgewichtszusammensetzung der Lösung.

- Ermittlung der Kenngrößen der Basis-Gleichung

Bei der Anwendung von Gleichung 2.7-5 sind verschiedene Fälle zu unterscheiden, je nachdem was bekannt und gesucht ist.

Geht man von dem Normalfall der Wasseranalyse aus, so ist die Aufgabe die Ermittlung von  $m$  und  $\text{tCO}_3$ . Um die Gleichung zu lösen, müssen bei zwei Unbekannten grundsätzlich zwei "Gleichungen" vorhanden sein. Dafür macht die wasserchemische Analytik die schon genannten zwei Titrations bis pH 4,3 und pH 8,2. Der Reagenzverbrauch ist ein " $\Delta m$ ", da ja mit starken Elektrolyten (HCl bzw. NaOH) titriert wird. Es gilt der Gleichungssatz

(2.7-6)

$$m + \Delta m_i = \frac{B_2^*}{[\text{H}]_i} - [\text{H}]_i + [\text{tCO}_3] \cdot FC_i$$

$$\Delta m_1 = -KS_{4,3}$$

$$\Delta m_2 = KB_{8,2}$$

Nach "Wasserchemie für Ingenieure" /11/ geht man zur Berechnung von der Überlegung aus, daß bei pH 4,3 der Ladungsbilanzfaktor FC und somit auch das Produkt  $[tC] \cdot FC$  sehr klein ist. Somit läßt sich m mit guter Genauigkeit ausrechnen. Die weitere Auswertung basiert auf dem p-Wert, der aus dem Reagenzverbrauch bis pH 8,2 mit Hilfe von Kurven erhalten werden kann.

Das in WASA2T angewandte Verfahren betrachtet 2.7-6 nach zweckentsprechender Umstellung als Gleichung einer Geraden

$$(2.7-7) \quad \Delta m - [OH] + [H] = -m + [tCO_3] \cdot FC$$

$$Y = -m + [tCO_3] \cdot X$$

wobei jede der beiden Titrationsen ein x,y-Paar liefert. Die "Koeffizienten"  $[tCO_3]$  und m können durch Auflösen von 2.7-7 nach m bzw.  $[tCO_3]$  errechnet werden ( BILD 2.7-1), in WASA2T wird die im HP-Basic verfügbare Matrixinversion angewandt.

Von den anderen "Fällen", für welche Gleichung 2.7-6 die Ausgangsbasis ist, soll vor allem auf zwei hingewiesen werden. Wenn pH und der  $CO_2$ -Partialdruck bekannt sind, genügt eine Messung zur Berechnung von m, weil über die Henry-Konstante die  $CO_2/H_2CO_3$ -Konzentration und letztlich  $[tCO_3]$  erhalten werden kann. Will man andererseits den pH bzw.  $[H]$  aus m und  $[tCO_3]$  errechnen, so muß man iterativ vorgehen. Die Prozedur in WASA2T ist in Abschnitt 3, "Implementierung..." beschrieben.

#### -Einfluss des Ausgasens bzw. des Eintrags von $CO_2$ bei der Titration.

Die beschriebene Titrationsauswertung geht davon aus, daß die Lösung während der Titration  $CO_2$  weder aufnimmt noch abgibt. Bei der Titration mit Säuren wird gewöhnlich mit einem offenen Titrationsgefäß gearbeitet und dann ist ein gewisses Ausgasen von  $CO_2$  unvermeidlich. Diesbezügliche Messungen ergaben bei einer Titrationsdauer von ca. 5 Minuten etwa 10 %  $CO_2$ -Verlust. Das beeinflusst den pH, bzw. das Auswertergebnis nicht signifikant. Beim Titrieren nach pH 8,2 muß unter Luftabschluß gearbeitet werden, da sonst in den meisten Fällen kein stabiler End-pH erreichbar ist und ein erheblicher Fehler auftreten kann.

BILD 2.7-1

Gleichungen zur numerischen Berechnung von m und  $[tCO_3]$  aus Titrationsdaten

##### a) Grundgleichungen

$$Y_1 = \Delta m - \frac{B_1^*}{[H]_1} + [H]_1$$

$$\Delta m = KB - KS$$

$$X_i = \frac{2 + B_{15}^* [H]_i}{1 + B_{15}^* [H]_i + B_{16}^* [H]_i^2}$$

##### b) Titrationsdaten

$$1. \text{ Titr.: } pH_1, KS_1 (KB_1 = 0)$$

$$\text{oder } KB_1 (KS_1 = 0)$$

$$2. \text{ Titr.: } pH_2, KB_2 (KS_2 = 0)$$

$$\text{oder } KS_2 (KB_2 = 0)$$

##### c) Auswertformel

$$m = \frac{Y_1 X_2 - Y_2 X_1}{X_1 - X_2}$$

$$[tCO_3] = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$$

## 2.8 Ableitung der Basisgleichungen für die Berücksichtigung der Anwesenheit anderer schwacher Säuren als Kohlensäure

In WASA2T werden berücksichtigt: Phosphorsäure, Borsäure und Ammoniak.

- Die Einbeziehung von Phosphorsäure

Die Ladungsbilanz der starken Elektrolyte, d.h. der m-Wert, bleibt von der Berücksichtigung weiterer schwacher Elektrolyte unbeeinflusst. Die Ladungsbilanz der schwachen Elektrolyte ist, wenn Komplexe noch vernachlässigt werden:

$$(2.8-1) \quad m(\text{schwach}) = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

Darin tauchen die Phosphorsäurespecies als Summanden auf, man kann sie, analog wie bei der Kohlensäure, als das Produkt aus  $[\text{tPO}_4^-]$  und einem Ladungsbilanzfaktor FP zusammenfassen. Für diesen erhält man

$$(2.8-2) \quad \text{FP} = \frac{3 + 2 \cdot B_{17}^x [\text{H}^+] + B_{18}^x [\text{H}^+]^2}{1 + B_{17}^x [\text{H}^+] + B_{18}^x [\text{H}^+]^2 + B_{19}^x [\text{H}^+]^3}$$

Die Basisgleichung für diesen Fall ist:

$$(2.8-3) \quad m = \frac{B_2^x}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] + [\text{tCO}_3] \cdot \text{FC} + [\text{tPO}_4^-] \cdot \text{FP}$$

- Die Basisgleichung für die Einbeziehung von Phosphor- und Borsäure sowie von Ammoniak

In analoger Weise wie für Kohlensäure und Phosphorsäure können auch für beliebige andere schwache Säuren "Summanden" abgeleitet werden. Für WASA2T hat die Basisgleichung die Form

$$(2.8-4) \quad m = \frac{B_2^x}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] + [\text{tCO}_3] \cdot \text{FC} + [\text{tPO}_4^-] \cdot \text{FP} + [\text{tBO}_3] \cdot \text{FB} - [\text{tNH}_3] \cdot \text{FN}$$

Darin ist FB bzw. FN der Ladungsbilanzfaktor für Borsäure und Ammoniak. Die eigentliche Gleichung für beide wird in 2.10 beschrieben. Es sei auf das Minuszeichen bei  $[\text{tNH}_3] \cdot \text{FN}$  hingewiesen, das zustande kommt, weil  $\text{NH}_4^+$  ein Kation ist.

- Die Berechnung von m und  $[\text{tCO}_3]$

Um bei Gegenwart von Phosphorsäure m und  $[\text{tCO}_3]$  berechnen zu können, muß  $[\text{tPO}_4]$  bekannt sein. Die Summanden  $[\text{tPO}_4] \cdot \text{FP}$  und  $[\text{tNH}_3] \cdot \text{FN}$  werden vorzeichenrichtig in "Y" eingebracht

$$(2.8-5) \quad Y = \Delta m - [\text{OH}] + [\text{H}] - [\text{tPO}_4] \cdot \text{FP} + [\text{tNH}_3] \cdot \text{FN}$$

und weiter - wie in 2.7 beschrieben - verfahren. Alternativ kann man auch m und  $[\text{tPO}_4]$  ausrechnen, wenn  $[\text{tCO}_3]$  bekannt ist.

## 2.9 Ableitung der Basisgleichungen für die Berücksichtigung der Komplexbildung

Aus Platzgründen sollen hier nur zwei Beispiele behandelt werden, welche den Gang bei der Ableitung aufzeigen.

- Hydroxokomplex des Calciums

Der Hydroxokomplex des Calciums  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  geht mit in die Ladungsbilanz ein. Er ist ferner in der Massenbilanz des Ca zu berücksichtigen. In diesem Fall, wie auch bei allen anderen Komplexen, ergibt sich die Basisgleichung durch Addieren der mit passenden Faktoren und in geeigneter Form angeschriebenen Ladungs- und Massenbilanz. Für das Beispiel-System 2.5-1 erhält man

$$[\text{Na}] + 2 \cdot [\text{Ca}] - [\text{Cl}] = [\text{OH}] - [\text{H}] + [\text{HCO}_3] + 2 \cdot [\text{CO}_3] - [\text{Ca}(\text{OH})]$$

$$[\text{tNa}] = [\text{Na}]$$

$$[\text{tCl}] = [\text{Cl}]$$

$$2 \cdot [\text{tCa}] = 2 \cdot [\text{Ca}] + 2 \cdot [\text{Ca}(\text{OH})]$$

$$[\text{tNa}] + 2 \cdot [\text{tCa}] - [\text{tCl}] = [\text{OH}] + [\text{Ca}(\text{OH})] - [\text{H}] + [\text{HCO}_3] + 2 \cdot [\text{CO}_3]$$

Die linke Seite der Summationsgleichung ist unverändert die Ladungsbilanz der starken Elektrolyte. Der m-Wert ändert sich also durch die Komplexbildung ebensowenig, wie durch die Berücksichtigung anderer schwacher Säuren als Kohlensäure. Darin zeigt sich einer der großen Vorteile des m-Werte-Konzeptes und seiner hier gebrauchten Definition.

Ersetzt man  $[Ca(OH)]$  mittels seiner Bildungskonstanten-Definition, so wird m:

$$(2.9-1) \quad m = [OH] \cdot (1 + B_{34}^* \cdot [Ca]) + [tCO_3] \cdot FC - [H]$$

Um formale Einheitlichkeit zu wahren, wird der Klammerausdruck zu  $[OH]$  in einem Ladungsbilanzfaktor FOH zusammengefaßt, was zu folgender Gleichung führt

$$(2.9-2) \quad m = [OH] \cdot FOH + [tCO_3] \cdot FC - [H]$$

$$FOH = 1 + B_{34}^* \cdot [Ca]$$

Da man  $[Ca]$  nicht von vornherein kennt, sondern nur  $[tCa]$ , ist es nicht möglich, den Faktor FOH bei Kenntnis des pH direkt auszurechnen. Wie dafür zu verfahren ist, wird bei der nachfolgenden Ableitung dargestellt. Hier soll nur noch angemerkt werden, daß in der Faktor FOH alle berücksichtigten Hydroxokomplexe einbezogen werden können.

#### - Carbonatkomplexe des Calciums

Betrachtet man neben Kohlensäure für den Augenblick nur die Komplexe  $CaHCO_3^-$  und  $CaCO_3^0$ , so ergibt sich folgende zum Ziel führende Summation von Ladungs- und Massenbilanz für das Beispiel-System:

$$[Na] + 2 \cdot [Ca] - [Cl] = [OH] - [H] + [HCO_3] + 2 \cdot [CO_3] - [CaHCO_3]$$

$$[tNa] = [Na]$$

$$[tCl] = [Cl]$$

$$2 \cdot [tCa] = 2 \cdot [Ca] + 2 \cdot [CaHCO_3] + 2 \cdot [CaCO_3]$$

$$[tNa] + 2 \cdot [tCa] - [tCl] = [OH] - [H] + [HCO_3] + 2 \cdot [CO_3] + [CaHCO_3] + 2 \cdot [CaCO_3]$$

Die Carbonatkomplexe erscheinen als Summanden auf der Seite der schwachen Elektrolyte und zwar mit den gleichen Faktoren wie die darin enthaltenen Anionen, d.h. deren Ladungszahl. Man kann die beiden Carbonatkomplexe durch ihre Bildungskonstante ersetzen und in den Faktor FC einbeziehen:

(2.9-3)

$$FC = \frac{2 + B_{15}^x \cdot [H] + [Ca] \cdot (2 \cdot B_{22}^x + B_{24}^x \cdot [H])}{1 + B_{15}^x \cdot [H] + B_{16}^x \cdot [H]^2 + [Ca] \cdot (B_{22}^x + B_{24}^x \cdot [H])}$$

Es zeigt sich, daß die Komplexe durch additive Glieder im Ladungsbilanzfaktor berücksichtigt werden können. Das gilt für alle schwachen Elektrolyte. Allerdings enthalten die additiven Glieder die Konzentration des betreffenden Kations (bzw. starken Elektrolyte), welche nicht von vornherein bekannt ist. Man kann in dem speziellen Fall der Calcium-Carbonatkomplexe ohne großen Fehler  $[Ca] = [tCa]$  einsetzen, aber das ist nicht bei allen Komplexen ausreichend.

- Iteration zur Berechnung der Ladungsbilanzfaktoren unter Berücksichtigung der Anwesenheit von Komplexen

Das o.g. Problem, daß die Ladungsbilanzfaktoren die Konzentration der Konstituenten-Species enthalten, läßt sich durch eine Iteration lösen. Für deren Formulierung im vorliegenden Fall sollen zwei weitere "Faktoren" definiert werden, welche die Massenbilanz von Calcium und Kohlensäure repräsentieren (Massenbilanzfaktoren):

(2.9-4)

$$SCa = 1 + B_{22}^x [CO_3] + B_{24}^x [CO_3] \cdot [H]$$

$$SCO_3 = 1 + B_{15}^x [H] + B_{16}^x [H]^2 + B_{22}^x [Ca] + B_{24}^x [Ca] \cdot [H]$$

Durch Vergleich mit 2.9-3 erkennt man, daß der Faktor  $SCO_3$  gleich dem Nenner der Gleichung für FC ist. Die gesuchte Konzentration der Konstituenten-Species ist:

$$(2.9-5) \quad [Ca] = [tCa] / SCa$$

$$[CO_3] = [tCO_3] / SCO_3$$

Die Iteration beginnt mit einer Berechnung von  $SCO_3$  und  $[CO_3]$ , wobei für  $[Ca]$  ein vorläufiger Wert von  $[Ca]_0$  eingesetzt wird. WASA2T setzt  $[Ca]_0 = [tCa]$ . Um eine schnelle Konvergenz zu erreichen, kann in anderen Fällen ein anderer "Startwert" günstig sein. Die eigentliche Iterationschleife umfaßt die konsekutive Berechnung von  $SCa$ ,  $[Ca]$ ,  $SCO_3$ ,  $[CO_3]$ . Sie wird abgebrochen, wenn der Quotient  $SCO_3(\text{neu})/SCO_3(\text{alt})$  einen festgesetzten, nahe bei 1 liegenden Zahlenwert unterschreitet. In WASA2T ist die Iterationsgrenze definiert durch

$$(2.9-7) \quad \left| \frac{S_{xy}(\text{neu})}{S_{xy}(\text{alt})} - 1 \right| \leq 1 \cdot 10^{-8}$$

worin  $S_{xy}$  für die Massenbilanzfaktoren von  $CO_3$ ,  $PO_4$  und  $SO_4$  steht. D.h. die Summe der Veränderungen der Massenbilanzfaktoren im letzten Iterationsschritt muß kleiner als  $1 \cdot 10^{-8}$  sein. Trotz dieser weitgehenden Forderung sind für das WASA2T-Species-system in der Regel nur 2-4 Iterationen erforderlich, die Konvergenz ist also sehr gut.

- Die Berücksichtigung von Komplexen  
zwischen starken Elektrolyten

In den bisher vorgestellten Beziehungen tauchen die Komplexe zwischen starken Elektrolyten, z.B. zwischen Calcium und Sulfat, nicht auf. Für diese werden keine besonderen Gleichungen benötigt, sie erscheinen in den o.g. Massenbilanzfaktoren, wenn sie berücksichtigt werden sollen. Für den Komplex  $CaSO_4^\circ$  ist dann  $SCa$  wie folgt definiert

$$(2.9-8) \quad SCa = 1 + B_{22}^* [CO_3] + B_{24}^* [CO_3] \cdot [H] + B_{26}^* [SO_4]$$

Weil nunmehr darin die Sulfationenkonzentration auftritt, benötigt man auch den Massenbilanzfaktor für Sulfat

$$(2.9-9) \quad SSO_4 = 1 + B_{26}^* [Ca]$$

$$[SO_4] = [tSO_4] / SSO_4$$

Diese Beziehung wird in die Iterationsschleife eingefügt, das weitere Verfahren ändert sich nicht.

Am Ende der Iteration sind die Massenbilanzfaktoren sowie die Konzentrationen der Konstituenten-Species bekannt, die Ladungsbilanzfaktoren FC, FP usw. können berechnet werden.

- Berechnung von  $m$  und  $[tCO_3]$  bei Berücksichtigung der Komplexbildung

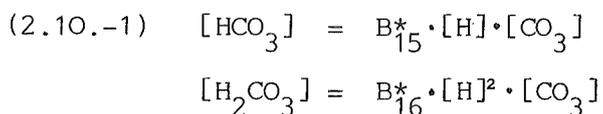
Die in 2.7 dargelegte einstufige Berechnung von  $m$  und  $[tCO_3]$  läßt sich so nicht durchführen, wenn Komplexe berücksichtigt werden sollen, weil ja die Berechnung von FC jetzt die Kenntnis von  $[CO_3]$  erfordert. Das Problem wird in WASA2T dadurch gelöst, daß zuerst  $m$  und  $[tCO_3]$  ein Mal ohne Berücksichtigung der Komplexbildung berechnet werden. Dann wird die Berechnung unter Berücksichtigung der Komplexbildung wiederholt, bis die Differenz des berechneten pH zweier aufeinanderfolgender Iterationen einen Grenzwert "LimpH" unterschreitet.

Die gesamte Berechnung umfaßt also zwei Iterationen: die zur Berechnung der Ladungsbilanzfaktoren und die zur Berechnung von  $tCO_3$  und  $m$ . Dadurch kommt eine nicht unbedeutende Zahl von Berechnungen der Massenbilanzfaktoren zustande.

## 2.10 Der Basisgleichungssatz für die Berechnungen in WASA2T

WASA2T berücksichtigt die schwachen Elektrolyte Kohlen-  
säure, Phosphorsäure, Borsäure und Ammonium sowie die  
Komplexe von Calcium und Magnesium mit Hydroxyl, Carbonat  
und Phosphat. Der Basisgleichungssatz ist in Tabelle  
2.10-1 dargestellt. Er beinhaltet explizit nur die Kon-  
zentrationen der Konstituenten-Species.

Die Konzentrationen der Verbindungen - einfache Verbin-  
dungen und Komplexe - werden jeweils mit Hilfe der entspre-  
chend umgestellten Definitionsgleichung der Bildungskon-  
stanten berechnet, die Kohlensäurespecies z.B. nach:



Die Berechnungsgleichungen sind in Tabelle 2.10-2 als  
Liste des entsprechenden WASA2T-Statements dargestellt.  
Darin bedeutet Cr(i) die Konzentration der Specie "i" und  
Br(J) die Bildungskonstante der Verbindung "j".

TABELLE 2.10-2 Liste der Programmstatements zur Be-  
rechnung der Verbindungskonzentrationen  
in WASA2T (Cr(i): Konzentration;  
Br(J): Bildungskonstante

```

9245  ! -----
9250  Sub_verb: ! Berechnung der Cr der Verbindungen
9255      Cr(15)=Br1(15)*Cr(1)*Cr(3)           ! [HCO3]
9260      Cr(16)=Br1(16)*Cr(1)*Cr(1)*Cr(3)    ! [H2CO3]
9265      Cr(17)=Br1(17)*Cr(1)*Cr(10)        ! [HPO4]
9270      Cr(18)=Br1(18)*Cr(1)*Cr(1)*Cr(10)   ! [H2PO4]
9275      Cr(19)=Br1(19)*Cr(1)*Cr(1)*Cr(1)*Cr(10) ! [H3PO4]
9280      Cr(20)=Br1(20)*Cr(1)*Cr(1)         ! [NH4]
9285      Cr(21)=Br1(21)*Cr(1)*Cr(12)        ! [B(OH)3]
9290      Cr(38)=Br1(38)*Cr(1)*Cr(1)*Cr(3)    ! p(CO2) bar
9295  SELECT Stkomr
9300      CASE !
9305      FOR L=0 TO 1
9310          Cr(22+L)=Br1(22+L)*Cr(3)*Cr(8+L) ! [Ca,Mg-CO3]
9315          Cr(24+L)=Br1(24+L)*Cr(3)*Cr(8+L)*Cr(1) ! [Ca,Mg-HCO3]
9320          Cr(26+L)=Br1(26+L)*Cr(4)*Cr(8+L) ! [Ca,Mg-SO4]
9325          Cr(28+L)=Br1(28+L)*Cr(8+L)*Cr(10) ! [Ca,Mg-PO4]
9330          Cr(30+L)=Br1(30+L)*Cr(1)*Cr(8+L)*Cr(10) ! [Ca,Mg-HPO4]
9335          Cr(32+L)=Br1(32+L)*Cr(1)*Cr(1)*Cr(8+L)*Cr(10) ! [Ca,Mg-H2PO4]
9340          Cr(34+L)=Br1(34+L)*Cr(2)*Cr(8+L) ! [Ca,Mg-OH]
9345      NEXT L
9350      CASE ELSE
9355      FOR L=22 TO 35
9360          Cr(L)=0
9365      NEXT L
9370  END SELECT
9375      Cr(36)=Cr(8)*Cr(3)                   ! Ionenprod. [Ca]*[CO3]
9380      Cr(37)=Cr(8)*Cr(4)                   ! Ionenprod. [Ca]*[SO4]
9385  RETURN
9390  ! -----

```

TABELLE 2.10-1 Basis-Gleichungssatz für WASA2T

A) Definitionen

$$m = [\text{Na}] + 2 \cdot [\text{Ca}] + 2 \cdot [\text{Mg}] - [\text{Cl}] - [\text{NO}_3] - 2 \cdot [\text{SO}_4]$$

$$m(\text{schwach}) = [\text{OH}] \cdot \text{FOH} + [\text{CO}_3] \cdot \text{FC} + [\text{PO}_4] \cdot \text{FP} + [\text{BO}_3] \cdot \text{FB} - [\text{NH}_3] \cdot \text{FN} - [\text{H}]$$

$$\Delta m = \text{KB}_{\text{pH}} \text{ bzw. } -\text{KS}_{\text{pH}}$$

B) Gleichgewichtsbedingung

$$m + \Delta m = m(\text{schwach})$$

C) Ladungsbilanzfaktoren

$$\text{FC} = \frac{2 + B_{15}^x \cdot [\text{H}] + (2 \cdot B_{22}^x + B_{24}^x \cdot [\text{H}]) \cdot [\text{Ca}] + (2 \cdot B_{23}^x + B_{25}^x \cdot [\text{H}]) \cdot [\text{Mg}]}{\text{SCO}_3}$$

$$\text{FP} = \frac{3 + B_{17}^x \cdot [\text{H}] + B_{18}^x \cdot [\text{H}]^2 + (3 \cdot B_{28}^x + 2 \cdot B_{30}^x \cdot [\text{H}] + B_{32}^x \cdot [\text{H}]^2) \cdot [\text{Ca}] + (3 \cdot B_{29}^x + 2 \cdot B_{31}^x \cdot [\text{H}] + B_{33}^x \cdot [\text{H}]^2) \cdot [\text{Mg}]}{\text{SPO}_4}$$

$$\text{FB} = 1 / \text{SB03}$$

$$\text{FN} = (B_{20}^x \cdot [\text{H}]) / \text{SNH}_3$$

$$\text{FOH} = 1 + B_{34}^x \cdot [\text{Ca}] + B_{35}^x \cdot [\text{Mg}]$$

D) Massenbilanzfaktoren

$$\text{SCO}_3 = 1 + B_{15}^x \cdot [\text{H}] + B_{16}^x \cdot [\text{H}]^2 + (B_{22}^x + B_{24}^x \cdot [\text{H}]) \cdot [\text{Ca}] + (B_{23}^x + B_{25}^x \cdot [\text{H}]) \cdot [\text{Mg}]$$

$$\text{SPO}_4 = 1 + B_{17}^x \cdot [\text{H}] + B_{18}^x \cdot [\text{H}]^2 + B_{19}^x \cdot [\text{H}]^3 + (B_{28}^x + B_{30}^x \cdot [\text{H}] + B_{32}^x \cdot [\text{H}]^2) \cdot [\text{Ca}] + (B_{29}^x + B_{31}^x \cdot [\text{H}] + B_{33}^x \cdot [\text{H}]^2) \cdot [\text{Mg}]$$

$$\text{SCa} = 1 + B_{22}^x \cdot [\text{CO}_3] + B_{24}^x \cdot [\text{CO}_3] \cdot [\text{H}] + B_{26}^x \cdot [\text{PO}_4] + B_{30}^x \cdot [\text{H}] \cdot [\text{PO}_4] + B_{32}^x \cdot [\text{H}]^2 \cdot [\text{PO}_4] + B_{34}^x \cdot [\text{OH}]$$

$$\text{SMg} = 1 + B_{23}^x \cdot [\text{CO}_3] + B_{25}^x \cdot [\text{CO}_3] \cdot [\text{H}] + B_{29}^x \cdot [\text{PO}_4] + B_{31}^x \cdot [\text{H}] \cdot [\text{PO}_4] + B_{33}^x \cdot [\text{H}]^2 \cdot [\text{PO}_4] + B_{35}^x \cdot [\text{OH}]$$

$$\text{SSO}_4 = 1 + B_{26}^x \cdot [\text{Ca}] + B_{27}^x \cdot [\text{Mg}]$$

$$\text{SB03} = 1 + B_{21}^x \cdot [\text{H}]$$

$$\text{SNH}_3 = 1 + B_{20}^x \cdot [\text{H}]$$

E) Konzentration der Konstituentenspecies

$$[\text{Ca}] = [\text{Ca}] / \text{SCa}$$

$$[\text{Mg}] = [\text{Mg}] / \text{SMg}$$

$$[\text{SO}_4] = [\text{SO}_4] / \text{SSO}_4$$

$$[\text{CO}_3] = [\text{CO}_3] / \text{SCO}_3$$

$$[\text{PO}_4] = [\text{PO}_4] / \text{SPO}_4$$

$$[\text{B(OH)}_4] = [\text{BO}_3] / \text{SB03}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3] / \text{SNH}_3$$

$$[\text{Na}] = [\text{Na}]$$

$$[\text{Cl}] = [\text{Cl}]$$

$$[\text{NO}_3] = [\text{NO}_3]$$

### 2.11 Die Pufferungsintensität

Die Pufferungsintensität ist das Vermögen eines Wassers, den Zusatz starker Säuren oder Basen abzupuffern. In der hier verwendeten Nomenklatur ist sie wie folgt definiert:

$$(2.1-1) \quad \text{PI} = \frac{dm}{d\text{pH}}$$

Sie wird dementsprechend in mol/l angegeben. WASA2T ermittelt PI, indem bei bekanntem m und  $[\text{tCO}_3]$  usw. der pH für m und  $m+\Delta m$  berechnet wird, d.h. als Differenzquotient. Dabei ist  $\Delta m = 0,0001 \text{ m}$ .

### 2.12 Der Sättigungsindex

Die wasserchemische Berechnung wird in der Praxis vielfach vorwiegend deswegen durchgeführt, um den Sättigungszustand in Bezug auf Calcit zu ermitteln. Als Kenngröße dafür dient der Sättigungsindex SI.

$$(2.12-1) \quad \text{SI}(\text{Calcit}) = \lg \frac{\{\text{Ca}\} \cdot \{\text{CO}_3\}}{B_{36}^*}$$

Sättigungsindex 0 bedeutet Löslichkeitsgleichgewicht mit Calcit.  $\text{SI}(\text{Calcit}) < 0$  bedeutet Untersättigung und  $\text{SI}(\text{Calcit}) > 0$  Übersättigung. In der Regel setzt sich ein Wasserwerk zum Ziel, sein Wasser auf einen leicht negativen Sättigungsindex einzustellen ( $\text{SI}(\text{Calcit}) \approx -0,1$ ).

Das generelle Konzept "Sättigungsindex" läßt sich auch auf andere feste Phasen und überhaupt auf andere Phasen anwenden /66/. In WASA2T werden zwei weitere Sättigungsindicies berechnet

$$(2.12-2) \quad \text{SI}(\text{Gips}) = \lg \frac{\{\text{Ca}\} \cdot \{\text{SO}_4\}}{B_{37}^*}$$

$$(2.12-3) \quad \text{SI}(\text{CO}_2) = \lg \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO}_2, \text{atm})}$$

Der Sättigungsindex  $\text{SI}(\text{CO}_2)$  beschreibt den Sättigungszustand in Bezug auf den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Atmosphäre. Dafür ist einprogrammiert  $p(\text{CO}_2, \text{atm}) = 0,000316 \text{ bar}$ .

WASA2T rechnet die Sättigungsindicies direkt nach den angegebenen Gleichungen aus.

### 3. Die Implementierung der Gleichgewichtsberechnung in WASA2T

---

- 3.1 Allgemeines
- 3.2 Berechnung der Species-Konzentration
- 3.3 Berechnung des pH
- 3.4 Berechnung der "Zusätze" für Sättigungs-  
index null
- 3.5 Auswertung wasserchemischer Titrationsen
- 3.6 Einprogrammierte Beispiele von Wasseranalysen
- 3.7 Ionenstärke-Berechnung

### 3. Die Implementierung der Gleichgewichtsberechnung in WASA2T

Nachstehend werden zur Erläuterung in einigen Fällen Teil-Listen des Programms aufgeführt. Dabei sind die Zeilennummern zum Zeitpunkt der Listenaufstellung mitausgedruckt. Diese können in späteren Programmversionen anders sein.

#### 3.1 Allgemeines

##### - Programmsprache und Speicherplatzbedarf

WASA2T ist in Hewlett-Packard Basic 3.0 auf Rechnern der Serie HP 200 geschrieben worden. Es hat ca. 3500 Programmzeilen und belegt ca. 110 kbyte Kernspeicherplatz für das Programm und ca. 20 kbyte für Daten. Der Rechner verfügt insgesamt über 1,3 Mbyte Kernspeicher, wovon das "Basic System" ca. 420 kbyte erfordert.

Die Zeilennummerierung muß in 5er-Schritten erfolgen, da sonst beim Zuladen von CALL-Subroutinen die zulässige Zahl von Zeilennummern überschritten wird, d.h. der CALL-Befehl nicht ausgeführt wird.

##### - Datenstruktur

Vektoren und Matrizen basieren auf "OPTION BASE 1", d.h. der Anfangsindex ist 1. Die Daten können in folgende Typen unterteilt werden:

- o System-Daten "B": Matrix der das Species-System charakterisierenden Größen wie Bildungskonstanten, Ion-size-parameter usw. Dimension 50
- o Titrationsdaten "Tidat" : Matrix der Titrations (Temperatur, pH, Reagenzverbrauch) Dimension 3x6
- o Wassereigenschaften "Wd" : Der Vektor verschiedener, das Wasser charakterisierender Größen, Dimension 30
- o Gesamtkonzentration "tC" : Vektor der Gesamtkonzentrationen in mol/l, Dimension 50
- o Specieskonzentration "C" : Vektor der Specieskonzentration in mol/l, Dimension 50
- o Daten-Identifikation "Wasid1\$"; "Wasid2\$" : Textvariable für den Daten-Dateinamen (für File-Operationen) und einen "Datenkommentar"

Die angegebenen Dimensionen werden zur Zeit nicht voll ausgenutzt, sondern bieten Platz für Erweiterungen.

Als Tabelle 3.1-1 ist eine kurze Erläuterung der Datenstruktur gegeben, wie sie sich am Anfang der Programmliste befindet.

TABELLE 3.1-1 Erläuterungen der Datenstruktur von  
WASA2T (Programm-Liste)

210		.....
220		Species-Index.....: J abc
230		Daten-Index .....: Jd abc
240		Titrationen-Index.: Jt x
250		Titrationen-Daten-Index.: Jt abc
260		.....
270		Arbeits-File-Id. .: Jw
280		Wasser-File-Id. .: Jww
290		Rechen-File-Id. .: Jwr
300		.....
310		Zwdat .....: Ursprungs-Kenziffer fuer Wdw-Daten
320		0 : keine Daten eingelesen bzw. vorhanden
330		1 : Null-Setup = reines Wasser
340		2 : Beispiel-Datensatz
350		3 : File-Daten
360		4 : Kbd-INPUT-Daten
370		.....
380		Wdw(Jd abc) .....: Wasser-Daten des Wasser-File
390		Wdr(Jd abc) .....: Wasser-Daten des Rechen-File
400		.....
410		Tidat(Jt x,Jt abc): Titrationsdaten-Matrix
420		Jt x ist die Titrationsnummer
430		Jt abc sind die Titrations-Daten Temp. usw.
440		.....
450		Tcw(J) .....: Gesamt-Konz. Wasser-File-Daten
460		Tcr(J) .....: Gesamt-Konz. Rechen-File-Daten
470		.....
480		Cw(J) .....: Wasser-File-Species-Konzentrationen
490		Cr(J) .....: Rechen-File-Species-Konzentrationen
500		.....
510		B25(J,6) .....: Species-Grunddaten
520		Spalte 1 .....: Ladungszahl
530		Spalte 2 .....: ion size Parameter
540		Spalte 3 .....: Iq B(25 Grad)
550		Spalte 4 .....: delta-H in cal/mol
560		Spalte 5 .....: delta-Cp in cal/mol*k
570		Spalte 6 .....: Beta-Parameter
580		.....
590		Bw(J,5) .....: Bildg.-Konst. bei Temp.Ios fuer Wasser-File
600		Spalte 1 .....: Ladungszahl
610		Spalte 2 .....: Ion-Size-Parameter
620		Spalte 3 .....: Lqt B(Temp.Ios=0)
630		Spalte 4 .....: Lat B(Temp.Ios)
640		Spalte 5 .....: B(Temp.Ios)
650		.....
660		Br .....: Spec.-Konst. bei Temp.Ios fuer Rechen-File
670		Br1 .....: Bild.-Konst. fuer Rechnung
680		Bz .....: Ladungszahl
690		Bq .....: Aktivitaetkoeffizient
700		.....
710		Stkom .....: Komplex-Steuerzahl
720		0 : ohne Komplexe, Sonderfall
730		1 : mit Komplexen, Normalfall
740		Stcr .....: Steuerz. fuer die Cr-Berechnung in Sub konst
750		0 : ab initio-Berechnung mit Cr(o.K.) als
760		Startwert, Normalfall
770		1 : Ber. mit Cr(alt) als Startw., Sonderfall
780		.....

Tabelle 3.1-2 ist die Statement-Liste der "Wasserdaten" mit Erläuterungen. Es handelt sich dabei um Data-Statements, aus welchen der in den Ausdrücken erscheinende Kurztext für die einzelnen "Wadat-Größen" gelesen wird.

TABELLE 3.1-2 Statementliste der Wasser-Daten-  
Definition von WASA2T

```

16335 ! -----
16340 Sub_sysd: ! System Definition der Wadat-Größen u. Iterationsgrenzwerte
16345 L_sysd1: DATA 1, "Temp.....:" ! Temperatur in Grad Celsius
16350          DATA 2, "Tds ..g/l:" ! gesamte gelöste Fest-Stoffe
16355          DATA 3, "pH(Eing.):" ! eingegebener pH
16360          DATA 4, "pH(ber)..:" ! berechneter pH
16365          DATA 5, "IOS(Eing):" ! "eingegebene" Ionenst.mol/l
16370          DATA 6, "IOS(ber):" ! aus Species-Konz. ber. Ionenst.
16375          DATA 7, "LF25 mS/m:" ! Leitfähigkeit in mS/m bei 25 Grd
16380          DATA 8, "m ..mol/l:" ! m-Wert
16385          DATA 9, "dm/dpH ..:" ! Pufferungs-Intensität
16390          DATA 10, "SI(Calcit)" ! Sättigungsindex fuer Calcit (=Cc)
16395          DATA 11, "SI(Gips):" ! Sättigungsindex fuer Gips
16400          DATA 12, "SI(CO2)..:" ! Sätt.-Index fuer CO2,lg(CO2,Atm)=-3.5
16405          DATA 13, "pHs/Cl/Na:" ! Cc-Sättig.-pH fuer Zusatz HCl o.NaOH
16410          DATA 14, "dC(Cl/Na):" ! HCl/NaOH-Verbrauch dazu mol/l
16415          DATA 15, "pHs/CaO..:" ! Cc-Sättig.-pH eingestellt mit CaO
16420          DATA 16, "dC(CaO)..:" ! CaO-Verbrauch dazu mol/l
16425          DATA 17, "pHs/CaCO3:" ! Cc-Sättig.-pH eingestellt mit CaCO3
16430          DATA 18, "dC(CaCO3):" ! CaCO3-Zugabe/Entzug dazu mol/l
16435          DATA 19, "pHs/H2CO3:" ! Cc-Sättig.-pH eingest. mit CO2
16440          DATA 20, "dC(CO2) ..:" ! CO2-Zugabe/Entzug dazu mol/l
16445          DATA 21, "pH(PCO2)..:" ! pH fuer Gleichgew. mit CO2-Gas Druck P
16450          DATA 22, "dC(CO2)..:" ! CO2-Zugabe/Entzug mol/l
16455          DATA 23, "lgIPCaCO3:" ! lg Ionen-Aktivitätsprodukt [Ca]*[CO3]
16460          DATA 24, "lgIPCaSO4:" ! lg Ionen-Aktivitätsprodukt [Ca]*[SO4]
16465          DATA 25, "PCO2(atm):" ! atmosphärischer CO2-Partialdruck bar
16470 ! .....

```

Innerhalb des Programms wird auf die einzelnen Größen (Bildungskonstanten, Konzentrationen usw.) entweder durch ihre Nummern (System-definierende Programmteile) oder eine spezielle Indexvariable (andere Programmteile, die von der Systemdefinition, insbesondere der einprogrammierten Reihenfolge der Größen in die Vektoren und Matrizen unabhängig sein sollen) zugegriffen. Die Indexvariablen sind in den Unterprogrammen "Sub-sysb" und

"Sub-sysd", die sich am Ende der Programmliste befinden, definiert und erläutert.

#### Wasser-Daten und Rechen-Daten

Die meisten Datentypen sind dreifach vorhanden, mit "w", "r" und "a" als kennzeichnenden Buchstaben (Bsp. Tcw, Tcr, Tca).

Die Gesamtheit der w-Daten wird als "Ws.-File" und der r-Daten als "Re.-File" bezeichnet. Beide können auf dem Bildschirm oder auf einem Drucker ausgegeben werden. In den w-Daten ist stets die Original-Wasseranalyse, aus der Dateneingabe oder von einer Diskette gelesen, enthalten. Nur bestimmte Größen daraus werden vom Programm verändert, zum einen m und [tx] bei der Auswertung von Titrationskurven und die zu berechnenden Wassereigenschaften. Die anderen können nur über die Option "Eingabe" beeinflusst werden.

Alle Berechnungen werden mit den "r-Daten" ausgeführt, in die hinein bei Bedarf die Wasser-Daten kopiert werden. Darüberhinaus kann man für die Rechen-Daten die Temperatur und die Ionenstärke ändern und "Reagenzien" zusetzen, z.B. HCl oder CaO. Dadurch entstehen z.B. andere Gesamtkonzentrationen oder ein anderer m-Wert. Ein typischer Fall ist die mit WASA2T mögliche Berechnung einer Titrationskurve. Da man das Ergebnis solcher Berechnungen auch ausdrucken können muß, bleibt der Inhalt des Rechen-Datenfile erhalten, bis es entweder durch eine erneute Rechnung verändert oder durch eine spezielle Option mit den Wasser-Daten überschrieben wird.

Bei der Ausgabe der Wasser-Daten wird das Rechen-Datenfile benutzt, dessen ursprünglicher Inhalt bleibt aber erhalten, indem er in einem Park-Datenfile zwischengespeichert wird (Kennbuchstabe a, z.B. Tca).

Das Ws.-File und das Re.-File enthält stets entweder in sich konsistente Zahlenwerte oder aber Ersatzwerte, an welchen man erkennen kann, daß für die betreffende Größe

noch kein Zahlenwert eingegeben oder berechnet wurde. Ersatzwert für die Konzentrationen ist null und für alle anderen Größen die Zahl 99.

#### - Datenquellen

WASA2T enthält einen Satz von "System-Daten", d.h. von die Species charakterisierenden Konstanten, in Data-Statements. Dieser wird als "WTL-Prog" bezeichnet. Durch Verändern einer einprogrammierten Steuerzahl "Idb25" kann bewirkt werden, daß mittels CALL ein anderer Satz von Systemdaten von einem Sub-Unterprogramm gelesen wird. Fünf verschiedene System-Datenfiles sind fest einprogrammiert. Die Steuerzahl wird am Anfang des Programms zugeordnet, ab Zeile 70. Das Lese-Unterprogramm hat den Label "Subsysb". Die Veränderung der Steuerzahl kann nur durch "Umprogrammieren" erfolgen.

Die Analysendaten können aus verschiedenen Quellen in WASA2T aufgenommen werden.

- o durch je ein einprogrammiertes Beispiel einer Abwasseranalyse bzw. Trinkwasseranalyse (s.3.6)
- o durch Eingeben der Konzentration einer Reihe von Salzen, Säuren und Basen ("freies Beispiel")
- o durch manuelle Eingabe über das Keyboard
- o durch Lesen eines auf einer Diskette abgespeicherten Daten-File (File-Namen Variable "Wasid1\$")

Im Rechner befindliche "Wasseranalysen" können mittels einer Soft-Key-Option auf eine Diskette gespeichert werden.

#### - Datenkontrolle

Bei der Dateneingabe werden die Zahlenwerte auf "Zulässigkeit" geprüft und gegebenenfalls nicht akzeptiert (s. 4.5). Die betreffenden Grenzwerte können durch Einprogrammieren verändert werden.

#### - Rechen-Optionen

WASA2T bietet eine ganze Reihe von Rechenmöglichkeiten, die jeweils über Soft-Key's angesteuert werden. Insbesondere sind folgende Anwendungsbereiche zu nennen:

- a) Berechnung eines der Wertepaare  $m + [tCO_3]$ ,  $m + [tPO_4]$ ,  $m + [tNH_3]$  aus Titrationsdaten
- b) Berechnung des pH aus  $m$  und den Gesamtkonzentrationen der Konstituenten
- c) Berechnung des Säure- oder Basenverbrauches zum Einstellen eines bestimmten pH bzw. des pH nach Zugabe einer bestimmten Säure- oder Basenmenge
- d) Berechnung der für die Einstellung von Sättigungsindex null erforderlichen Zuordnung von HCl, NaOH, CaO,  $CaCO_3$  oder  $H_2CO_3$  sowie des "Gleichgewichts-pH"

Die Berechnungen nach b-d können für verschiedene Ionenstärken und Temperaturen ausgeführt werden.

### 3.2 Berechnung der Species-Konzentration

Die Berechnung der Species-Konzentration ist in WASA2T in zwei Unterprogrammen "Sub-konst" und "Sub-verb" konzentriert. Beide benötigen als Ausgangsgrößen die folgenden Daten: Bildungskonstanten, Gesamtkonzentrationen und den pH. Es ist ein fundamentales Prinzip von WASA2T, das Basisgleichungssystem stets für einen vorgegebenen pH bzw. eine vorgegebene Wasserstoffionenkonzentration zu lösen. Rechnungen, deren Ziel die Ermittlung des pH ist oder die den pH verändern, werden nur von anderen Programmteilen ausgeführt, die erforderlichenfalls die beiden genannten Unterprogramme aufrufen.

- Berechnung der Konzentrationen der Konstituentenspecies

Dies kann mit und ohne Berücksichtigung der Komplexbildung erfolgen, was durch eine Steuerzahl "Stkom" gesteuert wird. Zur Definition von Stkom siehe Tabelle 3.1-1, es kann durch eine Soft-Key-Option über das Keyboard verändert werden. Nach dem Programmstart mit RUN befindet sich das Programm im Modus "mit Komplexen".

"Sub-konst" berechnet die Konzentration aller (!) Konstituenten-Species mit der in Abschnitt 2.9 skizzierten Iteration für die Massenbilanzfaktoren des Basisgleichungssystems Tabelle 2.10-1. Es berechnet ferner die Ladungsbilanzfaktoren und  $m(\text{schwach})$ . Nach Verlassen von Sub-konst sind allen genannten Größen Werte zugeordnet, die Gesamtkonzentrationen sind unverändert.

Wird das Unterprogramm zwecks Berechnung von  $[\text{tCO}_3]$ ,  $[\text{tPO}_4]$  oder  $[\text{tNH}_3]$  angesteuert, so setzt der aufrufende Programmteil seinerseits die betreffende Gesamtkonzentration anfangs zu null und bewirkt, daß im ersten Aufruf die Komplexe nicht berücksichtigt werden. Nach dem ersten Aufruf steht ein Wert für  $[\text{tX}]$  zur Verfügung, der nun unter Berücksichtigung der Komplexe weiter verbessert wird. Ein Durchlauf von "Sub-konst" dauert 0,1 bis 0,2 Sekunden.

- Berechnung der Verbindungskonzentrationen

Diese erfolgt in dem Unterprogramm "Sub-verb", das mit den von "Sub-konst" errechneten Konstituenten-Species-Konzentrationen arbeitet. Die beiden Unterprogramme müssen daher in der Reihenfolge Sub-konst/Sub-verb aufgerufen werden. Einfluß darauf hat man nur beim Umprogrammieren, nicht vom Keyboard her.

Da Sub-verb die "Definitionen" der Verbindungen enthält, ist die Programmliste als Tabelle 3.2-1 dokumentiert.

TABELLE 3.2-1 Liste des Programmteils (Unterprogramm) zur Berechnung der Verbindungskonzentrationen

```

| =====
Sub_verb: ! Berechnung der Cr der Verbindungen
          Cr(15)=Br1(15)*Cr(1)*Cr(3)           ! [HC03]
          Cr(16)=Br1(16)*Cr(1)*Cr(1)*Cr(3)    ! [H2C03]
          Cr(17)=Br1(17)*Cr(1)*Cr(10)         ! [HP04]
          Cr(18)=Br1(18)*Cr(1)*Cr(1)*Cr(10)   ! [H2P04]
          Cr(19)=Br1(19)*Cr(1)*Cr(1)*Cr(1)*Cr(10) ! [H3P04]
          Cr(20)=Br1(20)*Cr(1)*Cr(11)         ! [NH4]
          Cr(21)=Br1(21)*Cr(1)*Cr(12)         ! [B(OH)3]
          Cr(38)=Br1(38)*Cr(1)*Cr(1)*Cr(3)    ! p(CO2) bar
SELECT Stkomr
CASE 1
  FOR L=0 TO 1
    Cr(22+L)=Br1(22+L)*Cr(3)*Cr(8+L)          ! [Ca,Mg-CO3]
    Cr(24+L)=Br1(24+L)*Cr(3)*Cr(8+L)*Cr(1)   ! [Ca,Mg-HCO3]
    Cr(26+L)=Br1(26+L)*Cr(4)*Cr(8+L)         ! [Ca,Mg-SO4]
    Cr(28+L)=Br1(28+L)*Cr(8+L)*Cr(10)        ! [Ca,Mg-P04]
    Cr(30+L)=Br1(30+L)*Cr(1)*Cr(8+L)*Cr(10)  ! [Ca,Mg-HP04]
    Cr(32+L)=Br1(32+L)*Cr(1)*Cr(1)*Cr(8+L)*Cr(10) ! [Ca,Mg-H2P04]
    Cr(34+L)=Br1(34+L)*Cr(2)*Cr(8+L)         ! [Ca,Mg-OH]
  NEXT L
CASE ELSE
  FOR L=22 TO 35
    Cr(L)=0
  NEXT L
END SELECT
          Cr(36)=Cr(8)*Cr(3)                   ! Ionenprod. [Ca]*[CO3]
          Cr(37)=Cr(8)*Cr(4)                   ! Ionenprod. [Ca]*[SO4]
RETURN
| =====

```

### - Berechnung der Bildungskonstanten

Die beiden Unterprogramme "Sub-konst" und "Sub-verb" verwenden "Konzentrationskonstanten", in die der Aktivitätskoeffizient eingerechnet ist. Diese Konstanten ( $Br(x)$ ) werden von dem Unterprogramm "Sub-temp" bereitgestellt, das automatisch angesteuert wird, wenn eine neue Temperatur oder Ionenstärke in den Datensatz gelangt. Der Benutzer hat darauf über das Keyboard keinen Einfluß.

### - Berechnung der "Ladungsbilanz-Ionen"

Bei unvollständiger oder ungenauer Wasseranalyse ist "m" ungleich der Ladungsbilanz der starken Elektrolyte. Für diesen Fall wird die Korrekturgröße  $LB(+)$ -Ion oder  $LB(-)$ -Ion berechnet (Sub-labi), wobei dessen Konzentration so gesetzt wird, daß die genannte Ungleichheit genau kompensiert wird. Damit kann dann aus den Specieskonzentrationen ein Minimalwert der Ionenstärke berechnet werden (siehe hierzu 3.7).

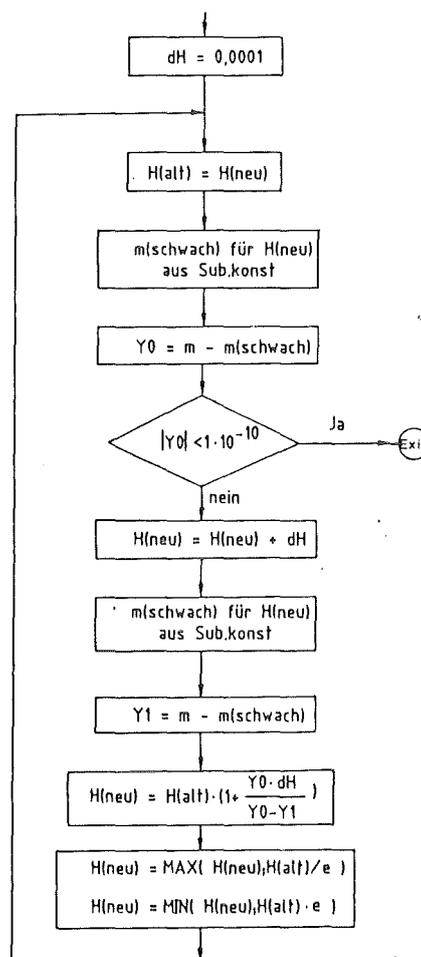
### 3.3 Berechnung des pH

Dafür dient das Unterprogramm "Fun-htxm". Es wird direkt die Wasserstoffionenkonzentration berechnet und zwar derart, daß  $m = m(\text{schwach})$  ist; letzteres liefert "Sub-konst." Die Rechnung erfolgt iterativ, ausgehend von einem Startwert  $H(\text{neu})$ . Der Startwert muß  $>0$  sein und kann vom aufzurufenden Programmteil vorgegeben werden (Eingang Fun-htxm1) oder wird gleich  $10^{-7}$  gesetzt (Eingang Fun-htxm). Das Programmschema ist in Bild 3.3-1 dargestellt.

Ein wesentliches Moment für die sichere Konvergenz der Iteration ist die Begrenzung der Schrittgröße, die auf  $[H]/e$  bzw.  $[H] \cdot e$  festgelegt ist. Der pH kann sich also in einem Schritt höchstens um 0,43 ändern. Diese Begrenzung erwies sich als erforderlich, um die häufig intermediär auftretenden negativen  $[H]$  zu eliminieren. Abbruchbedingung für die Iteration ist, daß der Unterschied von  $m$  und  $m(\text{schwach})$ , d.h. die Ladungsbilanz, kleiner als  $1 \cdot 10^{-10}$  ist.

BILD 3.3-1

Programmschema zur  
pH-Berechnung  
(Fun-htxm)



Das Verfahren konvergiert erfahrungsgemäß sehr schnell. Für die Berechnung des pH des Beispiels z.B. werden 5 Iterationen benötigt, für den pH einer 0,001 M HCl sind es 11.

3.4 Berechnung der "Zusätze" für Sättigungsindex null

In dem Soft-Key-Unterprogramm "SatpH" rechnet WASA2T die zum Erreichen von Sättigungsindex null in Bezug auf Calcit und den entsprechenden pH erforderliche Zudosierung von HCl, NaOH, CaO oder CaCO<sub>3</sub> aus. Dafür ist wie beim pH eine Iteration erforderlich, wobei der Zusatz ΔX des Reagenzes "X" schrittweise mit null beginnend verändert wird.

Um Konvergenz zu erzwingen, wird die Inkrementierung von ΔX auf ein maximales ΔpH begrenzt. Das Verfahren ist in Bild 3.4-1 schematisch dargestellt.

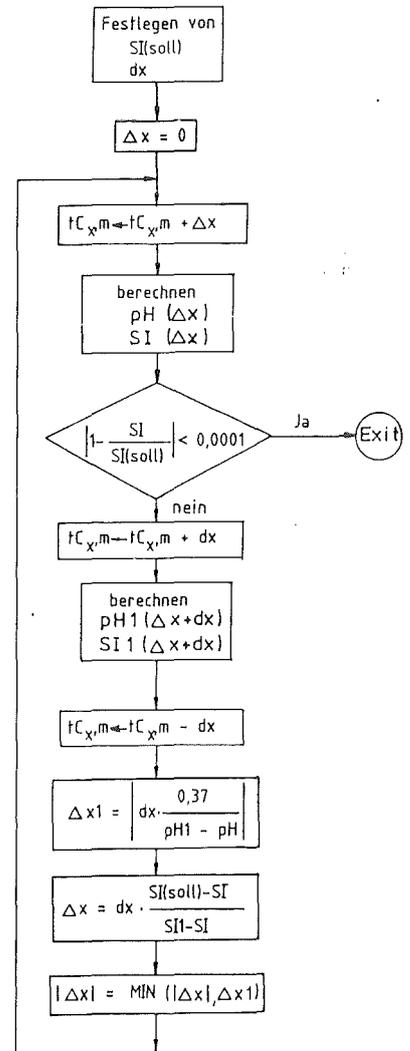
Hierin bedeutet "X" den Zusatz, also HCl, NaOH, CaO, CaCO<sub>3</sub> oder CO<sub>2</sub>. Zunächst werden der Sollwert von SI (einprogrammiert ist null) und das Differentialinkrement dx festgelegt. Letzteres erhält den größten Zahlenwert von 0,000 001; 0,001 · [tCO<sub>3</sub>] und 0,001 · [tCa].

Dann werden die neuen [tC(X)] und m sowie der Gesamtzusatz SX für den Zusatz von ΔX berechnet. Im ersten Schritt ist ΔX und SX gleich null. Danach ruft das Unterprogramm Fun-si und Fun-htxm für SI und pH auf. Wenn  $\left| \frac{1-SI}{SI(soll)} \right|$  kleiner als 0,0001 ist, wird die Iteration abgebrochen, pH(S), SI und die erforderliche Zusatzmenge SX sind ermittelt.

Wenn nicht, wird SI1 und pH1 für den differentiellen Zusatz dx berechnet. Als Obergrenze für das nächste ΔX und wird ΔX1 so bestimmt, daß die dadurch bedingte pH-Veränderung kleiner als 1/e = 0,37 ist. ΔX selbst wird aus den Differenzen SI(soll) SI und SI1-SI berechnet. Zuletzt wird /ΔX/ so begrenzt, daß es kleiner als /ΔX1/ bleibt.

BILD 3.4-1

Programmschema zur Berechnung des "Zusatzes" für Sättigungsindex null und des Sättigungs-pH



Diese Berechnung dauert für jeden Zusatz ca. 3 Sekunden, obwohl im Abwasser-Beispiel jeweils nur 5 Iterationen für SI erforderlich sind. Der relativ hohe Zeitbedarf mit den doch schon sehr schnellen HP200-Rechnern resultiert daraus, daß hier drei Iterationen ineinander verschachtelt sind: für SI, für [H] und für die Konstituenten-Species-Konzentrationen.

### 3.5 Auswertung wasserchemischer Titrationsen

#### - Allgemeines

Es wird davon ausgegangen, daß zwei "Titrationsen" durchgeführt wurden und daraus folgende Daten verfügbar sind:

Temperatur

End-pH

Reagenzverbrauch dafür (HCl oder NaOH)

Der Reagenzverbrauch sei mit KB=Basenverbrauch und KS=Säureverbrauch bezeichnet. Beide sind in mol/l, bezogen auf die filtrierte Wasserprobe, angegeben. Die Ermittlung des Basenverbrauches bis pH 8,2 ist nicht ganz einfach, da CO<sub>2</sub>-Zutritt (oder Verlust) sorgfältig vermieden werden muß. Der genannte pH liegt praktisch am 1.Äquivalenzpunkt der Titrationskurve der Kohlensäure und schon geringe Δ[CO<sub>2</sub>] bewirken ein erhebliches ΔpH. Wenn das Wasser selbst im pH-Bereich = 7,5-8,5 liegt, ist es sicherer, auf die Titration zu verzichten und den Wasser-pH mit KB=KS=0 als "Titration" einzugeben.

#### - Varianten der Berechnung

WASA2T kann drei Varianten der Berechnung durchführen, die durch Soft-Key-Optionen ausgewählt werden

- a) m und [tX] = [tCO<sub>3</sub>] für [tPO<sub>4</sub>], [tNH<sub>3</sub>] bekannt
- b) m und [tX] = [PO<sub>4</sub>] für [tCO<sub>3</sub>], [tNH<sub>3</sub>] bekannt
- c) m und [tX] = [tNH<sub>3</sub>] für [tCO<sub>3</sub>], [tPO<sub>4</sub>] bekannt.

In jedem Fall wird davon ausgegangen, daß die beiden "anderen" Gesamtkonzentrationen bekannt sind. Das bedeutet genau, daß für sie der in der Datenmatrix enthaltene Zahlenwert verwendet wird, auch wenn dieser null ist.

## - Algorithmus

Der Iterations-Algorithmus ist schematisch in Bild 3.5-1 dargestellt. Er beinhaltet die Bildung einer Matrix A und eines Vektors Y und die Berechnung des Lösungs-Vektors X (d.h. m und tX) durch die Matrixoperation  $A \cdot Y^{-1}$ , die im HP200-Basic verfügbar ist.

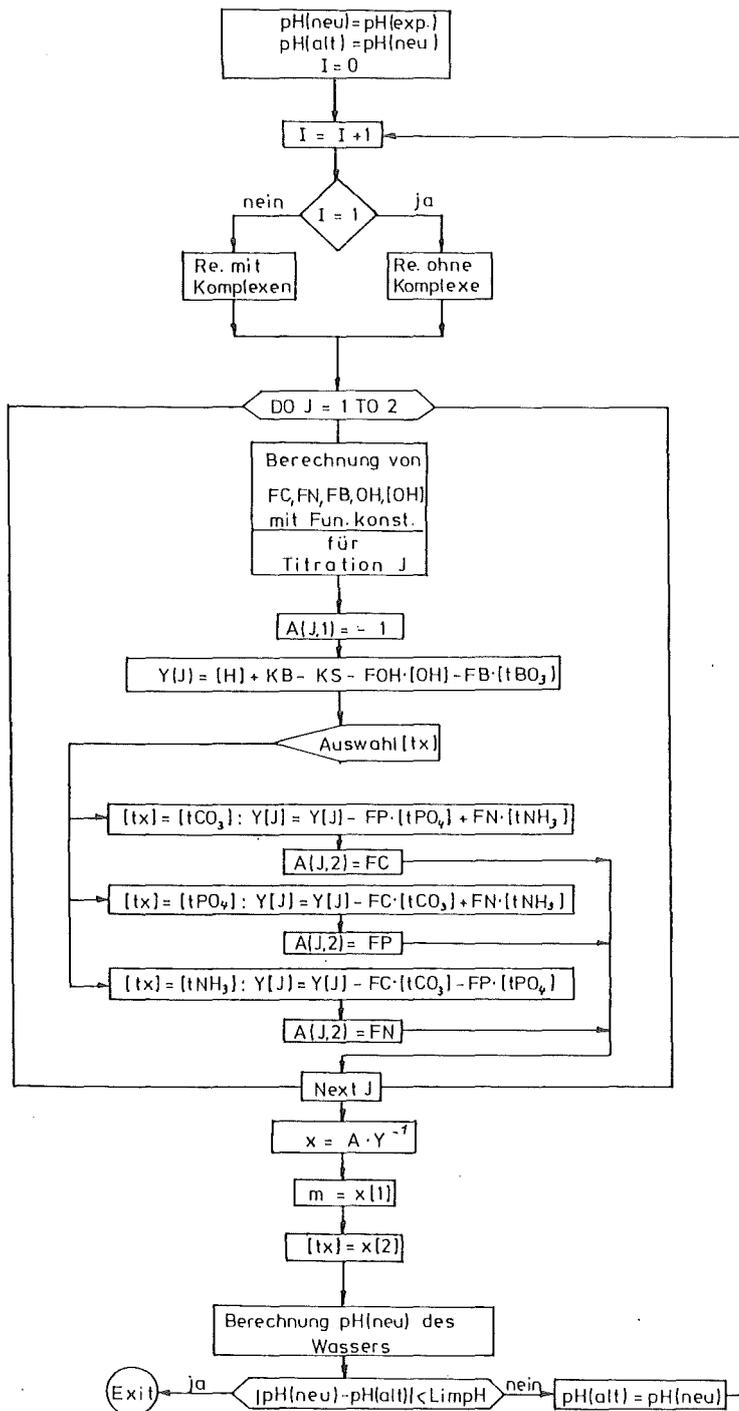


BILD 3.5-1 Programmschema der m + [tX]-Berechnung

### 3.6 Einprogrammierte Beispiele von Wasseranalysen

WASA2T enthält fest einprogrammiert die Daten von drei Beispielen einer Wasseranalyse

- reines Wasser
- Abwasser-Beispiel
- Trinkwasser-Beispiel

Diese Beispiele können über eine Soft-Key-Option geladen werden, sie enthalten auch KS(4,3) und KB(8,2).

Die Konzentrationen des Abwasser-Beispiels sind ein Mittelwert der Analysen von 10 Kläranlagenabläufen. Da nitrifizierende und nicht nitrifizierende Kläranlagen erfaßt wurden, enthält die Analyse sowohl Nitrat als auch Ammonium. Ein dieser Zusammensetzung entsprechendes Wasser läßt sich durch Einwiegen der Salze von Tabelle 3.6-2 herstellen.

Die Konzentrationen des Trinkwasser-Beispiels entsprechen den Angaben der Stadtwerke Karlsruhe über die Analysen-Mittelwerte des Wasserwerkes Karlsruhe-Stadtwald für 1982.

Der Trockenrückstand (TDS in g/l) der Beispiele wurde nach Kemp /42/ berechnet unter der Annahme, daß sich beim Trocknen die Hydrogencarbonate in Carbonate umwandeln und  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  sowie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sich verflüchtigen.

### 3.7 Ionenstärke-Berechnung

- Allgemeines

Die Ionenstärke wird zu den "experimentellen" Größen gezählt und muß daher im Prinzip eingegeben werden. Die meisten wasserchemischen Rechenprogramme verwenden diesen Eingabewert bei allen anderen Berechnungen, auch, wenn diese eine Ionenstärkeveränderung, z.B. den Zusatz von  $\text{CaCO}_3$ , beinhalten. Der damit verbundene Fehler wird mehr oder weniger bewußt in Kauf genommen.

TABELLE 3.6-1

Daten des einprogrammierten Abwasser- und Trinkwasser-Beispiels

	Abw.	Tr.W.
a) Konstit.-Konz. mol/l		
$\text{CO}_3$	0,003500	0,005200
$\text{SO}_4$	0,001000	0,000710
Cl	0,002500	0,000460
$\text{NO}_3$	0,000500	0,000060
$\text{Na}^+\text{K}$	0,004250	0,000390
Ca	0,001000	0,002600
Mg	0,000500	0,000550
$\text{PO}_4$	0,000500	0,000000
$\text{NH}_3$	0,002000	0,000000
$\text{B(OH)}_4$	0,000200	0,000000
(LB-)-Ion	0,000000	0,000000
(LB+)-Ion	0,000000	0,000000
m	0,00225	0,00475
b) KS, KB bei 25°C, IOS in mol/l		
IOS	0,011114	0,009845
KS(4,3)	0,003772	0,004753
KB(8,2)	0,000494	0,000535
c) andere Daten		
Temp. °C	15	10
TDS g/l	0,938	0,356
LF25 mS/m	70,0	62,1

TABELLE 3.6-2

Salzeinwaage für das Abwasser-Beispiel

Salz	mg/l	mol/l
$\text{CaCl}_2$	111,00	0,001
$\text{MgSO}_4$	60,18	0,0005
$\text{NaHCO}_3$	126,01	0,0015
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	71,02	0,0005
NaCl	29,22	0,0005
$\text{KNO}_3$	50,55	0,0005
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	158,11	0,002
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	35,49	0,00025
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	34,02	0,00025
$\text{H}_3\text{BO}_3$	12,37	0,0002
$\Sigma$	648,44	0,0067
TDS*	483	

\*TDS= total dissolved solids  
= Abdampfrückstand, Berechnung siehe Text

Die Ionenstärke ist keine direkt messbare Größe, sondern kann definitionsgemäß nur aus den Specieskonzentrationen bei vorliegendem Gleichgewicht bezeichnet werden. Sie stellt somit eigentlich ein Ergebnis der Rechnung dar - man benötigt sie aber zu deren Durchführung. Der exakte Wert der Ionenstärke ist daher nur iterativ zugänglich und erfordert zudem die vollständige Kenntnis der Konstituenten. Sie hängt von der Temperatur und in bestimmten Fällen vom pH ab, ist also im strengen Sinn für ein gegebenes Wasser keine "Konstante", wie das meistens gehandhabt wird. Auch beim Zugeben von Säure oder Lauge - d.h. beim Titrieren des Wassers - verändert sich die Ionenstärke, es ist also im Prinzip falsch, bei der Auswertung der Titrationsdaten die Ionenstärke des Wassers zugrundezulegen.

Eine rechnerische "Untersuchung" (Abschnitt 6.5) ergab, daß in den meisten Fällen, vor allem auch in der Wasserwerkspraxis, die Ionenstärke mit akzeptabler Genauigkeit aus den Gesamtkonzentrationen der Konstituenten ausgerechnet werden kann und daß der Temperatureinfluß sowie die Veränderung bei der Ermittlung von KS und KB vernachlässigt werden können.

Aus verschiedenen Gründen, die in Abschnitt 6.5 diskutiert werden, arbeitet WASA2T dennoch mit einer berechneten Ionenstärke, und zwar werden die Gleichgewichtsrechnungen mit der "experimentellen" Ionenstärke durchgeführt und am Ende wird eine "berechnete" Ionenstärke gebildet. Beide sollten innerhalb der Iterationsgenauigkeit ( $|1-\Delta I/I| < 0,0001$ ) übereinstimmen.

Das Vorgehen in WASA2T gibt der "eingegebenen" Ionenstärke dann Priorität, wenn sie größer ist als die "berechnete" Ionenstärke und gleicht letztere an durch Einsetzen entsprechender Konzentrationen an "Ladungsbilanz-Ionen" [LB+] und [LB-]. Ist aber die "eingegebene" Ionenstärke kleiner als die aus den Analysendaten berechnete, so wird sie automatisch entsprechend hochgesetzt. Das Programm verhindert somit Rechnungen mit einer Ionenstärke, die kleiner ist, als den Konstituentenkonzentrationen entspricht. Diese Prozedur wird "Ladungsausgleich" genannt.

- Eingabe der Ionenstärke

Die "eingegebene" Ionenstärke kann als Zahlenwert eingegeben oder mittels drei Soft-Key-Optionen aus anderen Eingabegrößen berechnet werden:

- a) aus den Gesamtkonzentrationen der Konstituenten, wobei Kohlensäure als  $\text{HCO}_3^-$ , Phosphorsäure als  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und, Ammonium zu 50% als  $\text{NH}_3$  und zu 50% als  $\text{NH}_4^+$  und Borsäure zu 50% als  $\text{H}_3\text{BO}_4^-$  gerechnet wird.
- b) aus der eingegebenen Leitfähigkeit nach  

$$I = 0,000164 \text{ LF}_{25}^2$$
 worin  $\text{LF}_{25}$  die elektrolytische Leitfähigkeit in mS/m ist (Maier + Grohmann /40/)
- c) aus dem Abdampfrückstand  

$$I = 0,025 (\text{TDS} - 0,02)$$
 worin TDS der Abdampfrückstand = total dissolved solids in g/l ist (Kemp /42/).

Für diese näherungsweise Berechnungen kann man, wie die Untersuchung in 6.5 zeigt, einen Fehler von <10 % annehmen.

- Durchführung des Ladungsausgleichs

Der Ladungsausgleich bewirkt zum einen die Korrektur der eingegebenen Ionenstärke bzw.

der Konzentration der Ladungsausgleichsionen und setzt zum anderen einen zusätzlichen Beitrag zu einem der Ladungsausgleichsionen als Kompensation des Unterschiedes von  $m$  und  $m(\text{stark})$ . Am Ende des Ladungsausgleichs stimmen sowohl die beiden Ionenstärken überein, als auch die Ladungsbilanz, d.h. letztere ist null.

Das Vorgehen beim Ladungsausgleich (Unterprogramm Sub-ladaus) ist in Bild 3.7-1 schematisch dargestellt.

Darin bedeutet  $\text{Wdr}(\text{Jdios})$  den Vorgabewert der Ionenstärke, der als "Sollios" zwischengespeichert wird. Es wird ein neuer Wert der berechneten Ionenstärke als neuer  $\text{Wdr}(\text{Jdios})$  ermittelt. Die Iteration ist zu Ende, wenn die Differenz  $\text{Wdr}(\text{Jdios})$ -Sollios einen Grenzwert  $\text{Limios}$  unterschreitet.

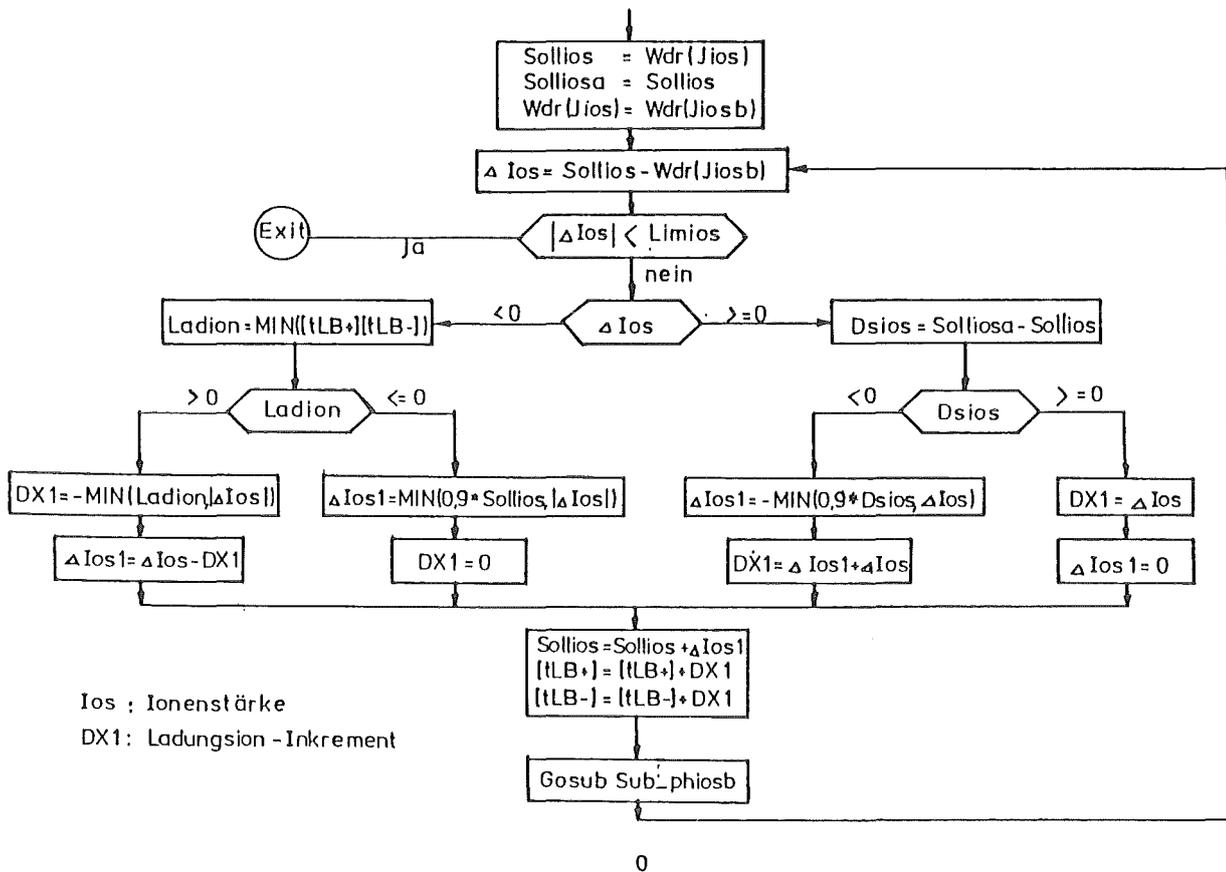


BILD 3.7-1

## Unterprogramm für den Ladungsausgleich

Das Verfahren wird durchgeführt für die eingegebene Wassertemperatur. Am Ende ist die Wasseranalyse "vollständig", d.h. m und alle Konstituentenkonzentrationen sind festgelegt. Vom Programm verändert wurden in diesem Schritt nur die Konzentrationen der Konstituenten [LB+] und [LB-] sowie erforderlichenfalls die Ionenstärke. Sub-ladaus ruft ein Unterprogramm "Sub-phiosb" auf, das für die jeweilige Wasseranalyse den pH und die Ionenstärke berechnet.

Der Ladungsausgleich muß durchgeführt werden, da sonst der Datensatz im Sinne von WASA2T inkonsistent sein kann. Deswegen sind vor dem Ladungsausgleich alle anderen Berechnungen gesperrt. Die Berechnung von tX und m schließt den Ladungsausgleich ein. Für Fälle, wobei eine tX + m-Berechnung nicht erforderlich ist, gibt es eine besondere Soft-Key-Option "Ladungsausgl."

- Rechenzeitbetrachtung

Die Aufnahme des Ladungsausgleiches und die Berücksichtigung der Ionenstärkeveränderung hat die Komplexizität des Programms wesentlich erhöht. Das wird bei der Anwendung vor allem dadurch bemerkbar, daß die Rechenzeiten bis zu 10 mal länger sind als ohne diese "Zutat".

Der relativ hohe Zeitbedarf kann störend sein. Es ist aber verhältnismäßig einfach, die Ionenstärkenkorrektur wieder provisorisch zu entfernen, nämlich indem in der Subroutine Sub-phiosb die Steuerzahl Ziosb auf null geändert wird. Dies bringt nicht die maximale Zeitersparnis, aber doch eine wesentliche. Z.B. dauert das Einlesen des Trinkwasserbeispiels nicht mehr 19,4 s, sondern nur noch 5,6 s!

## 4. Benutzungsanleitung

- 4.1 Rechnerkonfiguration
- 4.2 Allgemeiner Aufbau
- 4.3 Daten-Identifikatoren
- 4.4 Programmstart
- 4.5 Daten-Grenzwerte und Ersatzwerte
- 4.6 Hauptmenü-Option 0: "Ws.-Beispiele"
- 4.7 Hauptmenü-Option 9: "Ausgabe"
- 4.8 Hauptmenü-Option 1: "Eingabe Daten"
- 4.9 Hauptmenü-Option 2: "Diskette"
- 4.10 Hauptmenü-Option 6: "Wasser-pH"
- 4.11 Hauptmenü-Option 3: "TX + m aus Titr."
- 4.12 Hauptmenü-Option 7: "Sättig-pH"
- 4.13 Hauptmenü-Option 8: "Titration"
- 4.14 Hauptmenü-Option 5: "Gesamt-Berech."

#### 4.1 Rechnerkonfiguration

Das Programm wurde mit folgender Rechnerkonfiguration geschrieben und getestet:

Rechner	HP 9816
Floating- point- Microprozessor	HP 98635
Keyboard	HP 98203B
Winchester Laufwerk mit einer 3-5 Zoll- Diskette	HP 9133
Thermodrucker	HP 2673A

Der Rechner war mit einer 1 M byte-Platine ausgerüstet, was einen gesamten RAM-Speicher von 1310 kbyte ergab. Es wurde BASIC 3.0 verwendet mit den in Tabelle 4.1-1 angeführten, gleichzeitig geladenen Binärprogrammen. Nach Laden des Systems waren noch 880 kbyte freier RAM vorhanden. Das Programm selbst benötigt ca. 150 kbyte RAM-Kernspeicher. Es ruft normalerweise keine separat zu ladenden Subroutinen oder Dienstprogramme auf (s. 4.4).

Normalerweise war die Festplatte als MASS STORAGE IS-Einheit deklariert.

Die Binärprogramme XREF und GRAPH werden nicht benutzt, können also im Falle von Speicherplatzschwierigkeiten entfallen.

#### 4.2 Allgemeiner Aufbau

##### - Gliederung

WASA2T ist gegliedert in "Optionen", die mittels den Soft Keys angesteuert werden und "Unterprogramme", die von den Routinen mittels GOSUB-Befehl aufgerufen werden. Die autark ausführbaren Aktionen werden sämtlich mit den Soft Keys eingeleitet. Die Soft Keys sind während einiger Aktivitäten deaktiviert, insbesondere während iterativer Berechnungen. Alle wesentlichen Größen sind in COM-Statements definiert, d.h. sie bleiben auch bei Beendigung des Programms erhalten.

TABELLE 4.1-1

Binärprogramme zum Betrieb des Rechners

CLOCK  
GRAPH  
ERR  
KBD  
MAT  
MS  
PDEV  
XREF  
DISC  
HPIB

### - Menue - Ebenen

Es gibt zwei "Ebenen" der Soft Key-Optionen, das Hauptmenue und sekundäre Menues, die durch die Option des Hauptmenues aufgerufen werden. Die einzelnen Optionen werden nach den Nummern der Soft-Keys bezeichnet.

### - Bildschirmanzeige

Der Bildschirm ist in Regionen aufgeteilt

- o Ausgaberegion, 17 Zeilen
- o Display-Zeile
- o Keyboard-Region, 2 Zeilen
- o Ergebnis-Zeile
- o Soft Key-Label Region, 2 Zeilen.

In den meisten Fällen wird von WASA2T nach Betätigen eines Soft Key zunächst der Bildschirm gelöscht. Dann wird die Soft-Key-Label-Region gefüllt und in die Display-Zeile eine Statusanzeige geschrieben (Programmname, Bezeichnung der Option, in der sich das Programm befindet u.a.). Diese weist zwei blinkende Begrenzungspfeile auf, wenn das Programm in Wartestellung ist.

In den meisten Fällen erscheint in der Ausgaberegion oben ein Ausdruck mit den Informationen Programmname, Option, Datum, Datenfile-Name und Datenidentifikation (s. Soft Key Option "Neue Seite") ( s. 4.7)

### - Fehlerauffangroutine

WASA2T enthält eine Auffangroutine für mathematische Fehler und Eingabefehler, die einen (hoffentlich) selbsterklärenden Kommentar ausdrückt.

### - WASA2T-Versionen

WASA2T existiert in verschiedenen Versionen, wobei die Unterversionen durch einen dem Programmnamen nachgestellten Buchstaben gekennzeichnet werden. Die Unterversionen sind meist Vereinfachungen, bei welchen gewisse Rechenmöglichkeiten weggelassen sind bzw. nicht mehr durch die Soft Key's angesprochen werden können. Grund für die Vereinfachungen ist die etwas verwirrende Vielfalt von Möglichkeiten, die durch ungewolltes Drücken der falschen Tasten unbemerkt zu nicht beabsichtigten Ergebnissen führen können.

### 4.3 Daten-Identifikatoren

WASA2T arbeitet mit vier Arten von Identifikatoren, welche den gerade im Rechner befindlichen Datensatz sowie den aktuellen Rechenmodus charakterisieren:

- die Wasseridentifikation Wasid1\$ und Wasid2\$
- die Rechenmodusangabe
- die File-Identifikation
- die 5 mtx-Status-Angaben

Die Wasseridentifikation ist eine Eingabegröße, wobei Wasid1\$ der File-Name ist, unter dem der Datensatz auf eine Diskette gespeichert werden kann, und Wasid2\$ ein beliebiger erläuternder Text.

Der Rechenmodus ist entweder "Re. mit Kompl." (=Berücksichtigung der Komplexbildung) oder "Re. ohne Kompl." Er wird mittels einer Soft-Key-Option gesetzt. Nach RUN ist der Rechner im Modus "Re. mit Kompl."

Die File-Identifikation gibt an, ob das "Wasser-File" (Ws.-File) oder das "Rechen-File" (Re.-File) das aktuelle File (d.h. Datensatz) ist. Das Re.-File kann das Ws.-File enthalten, seine Identifikation wird stets dann verändert, wenn seine Temperatur oder Ionenstärke verändert oder die Auswirkung von Zusätzen (z.B. HCL oder CaO) berechnet wird.

Die mtx-Statusangabe gibt an, woher die Größen  $m$ ,  $t\text{CO}_3$ ,  $t\text{PO}_4$ ,  $t\text{NH}_3$  und Ionenstärke stammen. Die Bedeutung der Identifikationstexte ist in Tabelle 4.3.1 zusammengestellt.

### 4.4 Programmstart

Beim Drücken der Taste "RUN" wird eine Routine "Start" angelaufen, welche eine Reihe von Informationen aus Data-Statements und Unterprogrammen liest sowie das Soft Key Hauptmenue anlegt. Die das Wasser charakterisierenden Daten werden nicht verändert. Wenn keine Wasserdaten vorhanden sind, werden die Gleichgewichtskonstanten  $B^*$  für 25°C und Ionenstärke null berechnet.

TABELLE 4.3-1

Bedeutung der Herkunftsangaben der mtx-Statusangabe	
Text	Bedeutung
a.KInp	über das Keyboard eingegeben
TrW.Bsp	aus dem einprogrammierten Trinswasser-Beispiel
Abw.Bsp	aus dem einprogrammierten Abwasser-Beispiel
O (H <sub>2</sub> O)	aus dem einprogrammierten Beispiel "reines Wasser"
null	alle Daten zu null gesetzt
a.Tit.	aus der Titration berechnet
a.Ti/tC	aus der Titration berechnet, Fall $t\text{CO}_3$
a.Ti/tP	aus der Titration berechnet, Fall $t\text{PO}_4$
a.Ti/tN	aus der Titration berechnet, Fall $t\text{NH}_3$
aus LF25	Ionenst. aus Leitfähigkeit bei 25°C berechnet
ä.Ws-tC	Ionenst. aus den Gesamtkonz. berechnet
aus TDS	Ionenst. aus dem Abdampfdruckstand berechnet
aus Cr(*)	Ionenst. aus den Species-Konz. berechnet
a.K.-Konz.	$m$ aus der Konz. der starken Elektrolyte berechnet
Neu-IO\$	IO\$ des Re.-File aus Soft-Key-Option
m(stark)	$m$ aus der Ges.-Konz. der starken Elektrolyte berechnet.

Nach Abschluß dieser Aktivitäten sollte bei erstmaligem Start auf dem Bildschirm ein Ausdruck der folgenden Art erscheinen:

```

***** WASA2T *****
*      19 Feb 1986 12:02:17      *
* Programm zur Berechnung von [m] und jeweils *
* einer der Gesamtkonzentrationen [tCO3], [tPO4] *
* oder [tNH3] aus Titrationsdaten unter Berueck- *
* sichtigung der Komplexbildung des Ca und Mg mit *
* Karbonat und Sulfat *
* Berechnung des pH, der Titrationskurve oder des *
* Reagenzverbrauches bis zu einem bestimmten pH *
*      Prog.Vers.20/01/1986      *
*      Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85 *
* Urheberrechte: Kernforschungszentrum Karlsruhe *
***** Ausfuehrung mit Soft-Key Menue *****

>----- Re. mit Kompl. fuer Ws.-File/Leerfile

>===== Datenkontrolle: keine Daten vorh. Dkontrol = 0
      Erf. Aktion ..: Dateneingabe

==> WASA2T  Haupt-Menue      wartend, Forts. mit Soft Key <==

```

Ws.-Beispiele	Eingabe Daten	Diskette	tX+m Ber.a.Tit	Ende Wasa2T
Gesamt-Berech.	Wasser-pH	Saellig.-pH	Titration	Daten-Ausgabe

Die zweite Zeile enthält das jeweilige Tagesdatum, sofern der Rechner mit den entsprechenden TIMEDATE-Befehlen angeschaltet worden ist.

In der Zeile >===== Datenkontrolle... erscheint der o.a. Text, wenn noch keine Daten eingegeben wurden, oder es erscheint die FILE-Identifikation der Daten (s. 4.5).

Die beiden letzten zwei Zeilen sind das Haupt-Soft Key-Menue. Welche Aktionen damit ausgelöst werden, wird nachstehend erläutert.

Zum automatischen Einlesen der Konstanten ist folgendes anzumerken: WASA2T enthält, wie bereits ausgeführt, einen fest einprogrammierten Satz von Bildungskonstanten. Dieser kann aber zukünftig noch Veränderungen erfahren, z.B. wenn "bessere" Werte publiziert werden. Zum Vergleich mit anderen Programmen ist es ferner wünschenswert, mit den dort verwendeten Bildungskonstanten rechnen zu können. Das kann natürlich durch Umprogrammieren der DATA-Statements in 'Sub-sysb' geschehen, aber

dies ist grundsätzlich gefährlich, weil das Restaurieren der alten Werte leicht vergessen wird. Deswegen enthält WASA2T eine Routine, welche die Bildungskonstanten von einem Subprogramm liest. Es gibt mehrere derartige Subprogramme, im Prinzip könnten es beliebig viele sein.

Der ganze Vorgang wird durch eine Steuerzahl Idb25 gesteuert, die in Zeile Lbl-idb25 gesetzt wird. Dabei bedeutet Idb25 = 0, daß der einprogrammierte Konstantensatz gelesen wird. Positive Zahlen initiieren den Aufruf eines Konstanten-Subprogrammes. Die betreffenden Programmabschnitte sind in Tabelle 4.4-1 aufgelistet.

TABELLE 4.4-1 Programmteile zum Einlesen der Bildungskonstanten aus verschiedenen Quellen

```

| .....
|           Festlegen Steuerzahl System-Datenquelle in L_sysb2
|           Idb25 = 0       | Programm-Systemdaten
|           Idb25 = 1       | Systemdaten-File Waskon_wt1: neues WASA2T
|           Idb25 = 2       | Systemdaten-File Waskon_alt: altes WASA2T
|           Idb25 = 3       | Systemdaten-File Waskon_plb: Plummer+Busenb.
|           Idb25 = 4       | Systemdaten-File Waskon_din: DIN 38 404/10
|           Idb25 = 5       | Systemdaten-File Waskon_m83: MULTI4 1983/Gorn
Lbl_idb25:  Idb25=0
| .....

| .....
L_sysb2:  | READ Konstanten in B25-Matrix
          SELECT Idb25
| .....
          CASE 0
            RESTORE L_sysb1
            FOR I=1 TO Jsmax
            READ No,Spec$(I),B25(I,1),B25(I,2),B25(I,3),B25(I,4),B25(I,5),B25(I,6)
            NEXT I
            READ B25$           | Konstanten-Identifikation
| .....
          CASE 1
            LOADSUB ALL FROM "Waskon_wt1"
            CALL Waskon_wt1((Jsmax),B25(*),Spec$(*),B25$)
            DELSUB Waskon_wt1
| .....
          CASE 2
            LOADSUB ALL FROM "Waskon_alt"
            CALL Waskon_alt((Jsmax),B25(*),Spec$(*),B25$)
            DELSUB Waskon_alt
| .....
          CASE 3
            LOADSUB ALL FROM "Waskon_plb"
            CALL Waskon_plb((Jsmax),B25(*),Spec$(*),B25$)
            DELSUB Waskon_plb
| .....
          CASE 4
            LOADSUB ALL FROM "Waskon_din"
            CALL Waskon_din((Jsmax),B25(*),Spec$(*),B25$)
            DELSUB Waskon_din
| .....
          CASE 5
            LOADSUB ALL FROM "Waskon_m83"
            CALL Waskon_m83((Jsmax),B25(*),Spec$(*),B25$)
            DELSUB Waskon_m83
| .....
          CASE ELSE
            PRINT ">==== Fehler in Sub_sysb, falsches Idb25 : ",Idb25
          END SELECT

```

Eine Änderung des Konstanten-Einlesens ist nur durch Umprogrammieren der Idb25-Zuordnung möglich. Damit man erkennen kann, welche Konstantenquelle angesprochen wurde, wird ein Kennwort ausgedruckt (drittletzte Zeile des vorstehenden RUN-Ausdruckes. Der einprogrammierte Konstantensatz hatte zum Zeitpunkt der Drucklegung dieses Berichtes das Kennwort "WTL-Prog 10/10/85".

#### 4.5 Daten-Grenzwerte und Ersatzwerte

- Ersatzwerte für noch nicht berechnete Größen

Nach dem Einschalten des Rechners und Starten des Programms sind alle Größen null. Es kann keine Rechnung ausgeführt werden, die Optionen des Haupt-Menues, die nicht Daten einlesen, sind blockiert.

Man kann die "Daten" unterscheiden in solche, die im Prinzip nur experimentell zugänglich sind (Basisdaten) und solche, die daraus berechnet werden können (abgel. Daten). Basisdaten sind z.B. die Temperatur, die Ionenstärke (!) und die Konstituenten-Gesamtkonzentrationen. Damit der Inhalt der Datenmatrizen stets in sich konsistent ist - also keine unzusammenhängende Werte ausgegeben werden können - setzt das Programm für die abgeleiteten Daten zunächst Ersatzwerte ein, wenn Basisdaten verändert werden. Diese Ersatzwerte sind 0 für Species-Konzentrationen und 99 für alle anderen Größen. Ersatzwert-Situation liegt vor, wenn alle Species-Konzentrationen null sind!

- Datengrenzwerte

Die Rechenergebnisse können nur dann physikalisch-chemisch sinnvoll sein, wenn dies auch für die Basisdaten zutrifft. So sind negative Konzentrationen oder pH 20 unsinnig. Ferner ist die Aktivitätskoeffizientenberechnung bei Ionenstärke  $\gg 0,1$  vermutlich grob falsch. Deswegen werden die Daten bei der Eingabe und zum Teil im Zuge der Berechnung wie folgt begrenzt (Subroutine Lbl-Zkontrol):

Temperatur: -10 bis 90 °C  
 Ionenstärke: 0 bis 0,2  
 Konzentrationen: 0 bis + 0,1 mol/l  
 pH: 1 - 13  
 m-Wert: -0,1 bis + 0,1 mol/l

#### 4.6 Hauptmenue-Option 0: "Ws.-Beispiele"

Diese Option dient zum Einlesen von Beispielen von Wasser-Datensätzen. Nach dem Aufrufen wird zunächst der Bildschirm gelöscht und es erscheint ein neues sekundäres Soft-Key-Menü. Die Ausgaberegion enthält eine 4- bis 5-zeilige Datenidentifikation, die angibt, welche Daten gerade im Wasser-File enthalten sind. Sie hängt deswegen von der Vorgeschichte ab (s. Option 92: "Neue Seite"). Bei unmittelbar vorher aus- und wiedereingeschaltetem Rechner zeigt der Bildschirm folgenden Inhalt:

```

WASA2T      G1.Konz: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 12:16:05
              Option.: 0/Beispiele          0*: Eingang      Eing. Beispiele

  Daten-Dateiname ....: Leerfile / Re.-File/Leerfile / Re. mit Kompl.
  Daten-Kommentar ....: Keine Daten vorhanden

----- Einlesen der vorprogrammierten Beispiele
----- aktiv: Ausgabe auf Bildschirm

WASA2T  0/Beispiele      wartend, Forts. mit Soft Key
  
```

	Salzkonz = 0			Ende Bsp-Eing.
Leines Wasser	Abw.-Beispiel	Irw.-Beispiel		Eing.-Beisp.

Die Datenidentifikation bedeutet in diesem Fall, daß bisher noch keine Daten eingelesen wurden. Nach Ausführen einer der Beispiel-Optionen sind Titrationsdaten, Temperatur, pH, Ionenstärke und alle Gesamtkonzentrationen sowie m "vorhanden", alle mit dem Programm berechenbaren Wasser-Eigenschaften haben den Zahlenwert 99 und die Specieskonzentrationen sind null. Die Bildungskonstanten wurden für die Wassertemperatur und Ionenstärke berechnet. Rechen-Datensatz und Wasser-Datensatz enthalten die

gleichen Daten. Die Gesamtkonzentrationen der Beispiele werden aus Salzkonzentrationen berechnet, die höchstens 2 signifikante Ziffern haben. Weil aber jedes Salz für sich elektrisch neutral ist, ist die Ladungsbilanz innerhalb der Rechengenauigkeit null.

Der pH und die Ionenstärke werden von WASA2T für die Beispiele iterativ berechnet und ihre "Genauigkeit" wird u.a. durch die Iterationsabbruchgrenze begrenzt ( $\lim \text{pH} = 0,00001$ ,  $\lim \Delta I/I = 0,0001$ ). Mit der gleichen Genauigkeit werden die Titrationsdaten berechnet.

Berechnet man mit den Daten  $m$  und  $[\text{tCO}_3]$ , d.h. wertet die Titration aus, so ergeben sich wegen der "endlichen" Iterationsabbruchgrenzen nicht ganz genau die (richtigen) einprogrammierten Zahlen für die beiden genannten Größen. Der Unterschied liegt unter 0,01 % für  $m$  bzw.  $[\text{tCO}_3]$ , beim pH unter 0,0001.

- Option 01: "Salzkonz = 0"

Diese Option setzt alle Salzkonzentrationen zu null.

Dient zur Vorbereitung für die Eingabe eines "freien Beispiels".

- Option 05: "reines Wasser"

Damit liest man in das Wasser-File die Daten für reines Wasser bei 25°C ein und erhält folgende Bildschirmanzeige:

```

WASA2T      Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe von 19 Feb 1986 12:24:11
              Option..: 0/Beispiele         05: Beis5          Einl. rein. H2O

Daten-Dateiname ....: ReinesH20 / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: reines Wasser bei 25 Grad C
Temp. Grad Celsius ..: 25.0
Ionenstaerke ..mol/l: 0.000000      Ios aus Cr(*)
pH fuer m u. IX ....: 5.9980
m .....mol/l: 0.000000      m: m(stark)
tCO3 .....mol/l: 0.000000      tCO3: 0 (H2O)
tPO4 .....mol/l: 0.000000      tPO4: 0 (H2O)
tNH3 .....mol/l: 0.000000      tNH3: 0 (H2O)
LB(+)-Ion .....mol/l: 0.000000
LB(-)-Ion .....mol/l: 0.000000

Titr.-No.  Titr.Temp.  Titr.-pH  KS mol/l  KB mol/l  IOS mol/l
Titr.  1    25.000    4.300    .000051   0.000000   .000051
Titr.  2    25.000    8.200    0.000000   .000002    .000002

```

Vor dieser Anzeige erscheinen auf dem Bildschirm "Zwischennachrichten" über den Verlauf der Operation. Neben den Daten für die Ionenstärke usw. ist in der Tabelle der sogenannte mtX-Status angegeben, der in 4.3 näher erläutert wird. KS und KB sind die Säure- bzw. Basenkapazität. Es wird davon ausgegangen, daß HCl bzw. NaOH der Titrant ist.

- Option 06: "Abw.-Beispiel"

Bei Ausführung dieser Option (d.h. Drücken von Soft-Key ( $k_6$ )) wird das "Beispiel" einer Abwasseranalyse eingelesen. Nach Beendigung der Operation sollte die Ausgaberegion des Bildschirms folgendes zeigen

Daten-Dateiname	....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.				
Daten-Kommentar	....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und ohne Nitrifikation				
Temp. Grd Celsius	...: 15.0				
Ionenstaerke ..mol/l:	.011114,	Ios aus Cr(*)			
pH fuer m u. tX	....: 7.5648				
m .....	.002250	m: m(stark)			
tCO3 .....	.003500	tCO3: Abw.Bsp			
tPO4 .....	.000500	tPO4: Abw.Bsp			
tNH3 .....	.002000	tNH3: Abw.Bsp			
LB(+)-Ion .....	.0.000000				
LB(-)-Ion .....	.0.000000				
Titr.-No.	Titr.Temp.	Titr.-pH	KS mol/l	KB mol/l	IOS mol/l
Titr. 1	25.000	4.300	.003772	0.000000	.011388
Titr. 2	25.000	8.200	0.000000	.000494	.011292

WASA2T 0/Beispiele wartend, Forts. mit Soft Key

Für Art und Genauigkeit der angegebenen Größen gelten die bei Option 05 gemachten Ausführungen. Die Gesamtkonzentrationen sind in Tabelle 3.6-1 zusammengestellt.

- Option 07: "Trw.-Beispiel"

Bewirkt das Einlesen eines Trinkwasser-Datensatzes, welcher der Wasseranalyse des Wasserwerkes KA-Stadtwald gleicht. Nach Ende der Operation sollten in der Angabe-

region des Bildschirms die Hauptdaten wie folgt erscheinen:

```

WASA2T_E  G1.Konst: WTL-Prvg 10/10/85  Ausgabe.vom  2 Jan 1988  02:09:46
            Option..: 0/Beispiele      06: Beis7      Einl. Trw.-Bsp.

Daten-Dateiname ....: Trinkw / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte der Trinkwasseranalyse des W
                       esserwerkes KA-Stadtwald

Temp. Grd Celsius ...: 10.0
Ionenstaerke ..mol/l: .009845   Ios aus Cr(*)
pH fuer m u. tX ....: 7.4167
n .....mol/l: .004750   nt n(stark)
tCO3 .....mol/l: .005200   tCO3: Trw.Bsp
tPO4 .....mol/l: 0.000000   tPO4: Trw.Bsp
tNH3 .....mol/l: 0.000000   tNH3: Trw.Bsp

Titr.-No.  Titr.Temp.  Titr.-pH  K5 mol/l  K6 mol/l  I05 mol/l
Titr.  1    25.000    4.300    .004753   0.000000   .010032
Titr.  2    25.000    8.200    0.000000   .000535    .010087
  
```

- Option 09: "EING.-Bsp."

Diese Option erlaubt die Erzeugung eines "Wasser-Beispiels" aus einer Reihe von Verbindungen (Säuren, Basen und Salzen). Beim Aufrufen der Option erscheint zunächst eine Liste der gegenwärtig im Rechner "vorhandenen" Salzkonzentrationen, dann wird aus diesen der pH berechnet und angezeigt. Zuletzt folgt eine Eingabeaufforderung, die das Eintasten der Identifikationszahl aus o.g. Liste und der neuen Konzentration der betreffenden Verbindungen in mol/l verlangt:

```

>----- Eingabe Salzkonz. fuer Eingabe-Beispiel
           das Prog. ber. ALLE Ws-Basisdaten aus
           den eingegebenen Salz-Konzentrationen

ID  Salz      mol/l      ID  Salz      mol/l
 1  HCl ..... 0.000000   2  NaCl ..... 0.000000
 3  H2CO3 .... 0.000000   4  NH4Cl .... 0.000000
 5  H2SO4 .... 0.000000   6  NaHCO3 ... 0.000000
 7  H3BO3 .... 0.000000   8  NH4HCO3 .. 0.000000
 9  NaOH .... 0.000000  10  KNO3 ..... 0.000000
11  CaO ..... 0.000000  12  Na2HPO4 .. 0.000000
13  MgO ..... 0.000000  14  KH2PO4 ... 0.000000
15  NH4OH ... 0.000000  16  Tmp Grd C: 25.000000

ber. fuer diese Daten
Temp. Grd Celsius ...: 25.0
Ionenstaerke ..mol/l: 0.000000
pH fuer m u. tX ....: 6.9988

Eingabe: ID, Konz.(mol/l) ENTER (0,99 fuer Ende)
  
```

Die beiden Zahlen sind durch ein Komma zu trennen. Mit ID=16 kann man die Temperatur für das Wasser eingeben. Nach RETURN werden Salzliste und Eingabe-Aufforderung wiederholt. Durch Eingeben von 0,99 kann man die Eingabeschleife verlassen, wobei das Programm dann die Titrationsdaten berechnet und die resultierenden Hauptdaten in der bei Option 06 gezeigten Form des neuen "freien Abwasserbeispiels" in die Ausgaberegion des Bildschirms schreibt. Mit 99,99 verläßt man die Eingabeschleife, ohne daß die "Eingaben" verwertet werden.

Die Temperatur der beiden Titrationsen wird auf 25°C gesetzt.

Wenn man ein komplett neues Wasser-Beispiel erzeugen will, ist es zweckmäßig, vorher die Option 01 (Salzkonz=0) auszuführen, da dann alle Salzkonzentrationen zu null gesetzt sind.

#### 4.7 Hauptmenue-Option 9: "Daten-Ausgabe"

Bei Ausführen dieser Option wird der Bildschirm in der folgenden Art mit einem sekundären Soft-Key-Menue neu generiert:

```

WASA2T_E  61.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 13 May 1986 21:33:58
           Option..: 9/Ausgabe           9*: Eingang       Ausgabe Ws-File

           Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele / Re. mit KompI.
           Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                               ohne Nitrifikation

>----- Datenausgabe auf Drucker oder Bildschirm
>----- aktiv: Ausgabe auf Bildschirm

           WASA2T_E 9/Ausgabe           wartend, Forts. mit Soft Key

           Wahl: CRT/PRT |           | neue Seite |           | Ende Ausgabe
           Ausg. E Ws.Fil | Ausg. K Ws.Fil | Ausg. Titr.Dat | Ausg. E Re.Fil | Ausg. K Re.Fil

```

Die Ausgabe erfolgt stets auf dem Bildschirm und kann zusätzlich auf einen externen Drucker gelenkt werden. Beim Eintritt in die Hauptmenue-Option ist der Modus so eingestellt, daß die Ausgabe nur auf dem Bildschirm erscheint.

- Option 90: "Wahl: CRT/PRT"

Mit diesem Soft Key schaltet man die Ausgabe auf den Printer zu und ab. Bei jedem Betätigen des Soft Keys wird der Modus gewechselt und eine Informationszeile über den neuen Modus auf dem Bildschirm angezeigt. Der neue Modus bleibt erhalten, bis er mit Soft Key verändert wird oder man das Soft-Key-Menue mit "EndeAusgabe" verläßt.

- Option 92: "neue Seite"

Löscht die Ausgaberegion der Bildschirme und schreibt eine Programm- und Datenidentifikation in die obersten 4 oder 5 Zeilen. Beispiel:

WASA2T	Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85	Ausgabe vom	3 Feb 1986 15:23:21
	Option..: 9/Ausgabe	9*: Eingang	Ausgabe Ws-File
Daten-Dateiname	....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele	/ Re. mit Kompl.	
Daten-Kommentar	....: Mittelwerte aus 10 Kläeranlagen mit und ohne Nitrifikation		

Dieser Text erscheint bei vielen Optionen. Er enthält in Zeile 1 die Angabe, welche Konstanten geladen wurden sowie das jeweilige Datum und die Uhrzeit. In Zeile 2 werden angegeben die Hauptmenue-Option, die Sekundär-Menue-Option sowie ein erläuternder Text für die Sek-Menue-Option angegeben. Die "Namen" der Options-Identifikation entsprechen den "Labels" der betreffenden Option.

Zeile 4 enthält den Datenfile-Namen und einen Kurztext, der die Herkunft der gerade für die Bearbeitung bereitgehaltenen Daten angibt sowie anzeigt, ob mit oder ohne Berücksichtigung der Komplexbildung gerechnet wird (bzw. wurde). Im obigen Fall bedeutet "Ws.-File", daß die im Wasser-Datenfile enthaltenen Daten verwendet werden und "Beispiele" zeigt an, daß diese aus den Data-Statements mit der Option "Beispiel" gelesen wurden. Alternativen sind "Kbd-Input", wenn wenigstens eine Größe vom Keyboard aus eingegeben wurde und "Diskette", wenn der Datensatz von einer Diskette gelesen wurde.

## - Option 95: "Ausc. E Ws. Fil"

Diese Option dient zur Ausgabe der "Wasser-Eigenschaften", d.h. des Datenvektors Wdw und daran anschließend den Tabelle der Konstituenten-Gesamtkonzentrationen. Mit dem Abwasser-Beispiel erhält man z.B.

WASA2T	Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85	Ausgabe von	3 Feb 1986 15:27:07
	Option..: 9/Ausgabe	95: Aus5	Ausc. E Ws-File
Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.			
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und ohne Nitrifikation			
Ausgabe E: Wasser-Eigenschaften fuer pHb (99 = undefiniert)			
m: aus Ti/tC tCO3: a. Tit. tPO4: Abw.Bsp tNH3: Abw.Bsp Ios aus Cr(*)			
Temp.....:	15.0000000	Tds ..g/l:	.4830000 pH(Eing.): 7.5648419
pH(ber)...:	7.5648419	IOS(Eing):	.0111138 IOS(ber)..: .0111138
LF25 mS/m:	70.0000000	m ..mol/l:	.0022500 dm/dpH ..: .0007336
SI(Calcit)	-.2322683	SI(Gips)..:	-1.8635348 SI(CO2)..: 1.1640369
pHs/Cl/Na:	7.7937759	dC(Cl/Na):	.0001484 pHs/CaO..: 7.7656513
pHs/CaCO3:	7.7350497	pHs/H2CO3:	7.8130111 lgIPCACO3: -8.6573795
Konst.-Gesamtkonz. in mol/l			
CO3.....:	.0035000	SO4.....:	.0010000 Cl.....: .0025000
NO3.....:	.0005000	Na+K.....:	.0042500 Ca.....: .0010000
Mg.....:	.0005000	PO4.....:	.0005000 NH3.....: .0020000
B(OH)4 ..:	.0002000	<LB>-Ion:	0.0000000 <LB>-Ion: 0.0000000

Neben den bereits bei der Option 92: "neue Seite" besprochenen Informationen zur Vorgeschichte der Daten ist hier in der Zeile unter "Ausgabe E (Wasser-Eigenschaften)" der "mtx-Status" ausgedruckt. Dieser gibt an, wie die Größen m,  $[tCO_3]$ ,  $[tPO_4]$ ,  $[tNH_3]$  und IOS (= Ionenstärke) zustande kamen. Im vorliegenden Fall stammen alle aus dem eingelesenen "Beispiel", so wie sie in den betr.-Statements enthalten sind.

## - Option 96: "Ausc. K Ws.Fil"

Erzeugt eine Tabelle der Aktivitätskoeffizienten, Gleichgewichtskonstanten und Konzentrationen aller Species. Zusätzlich wird bei den Konstituenten noch die Gesamtkonzentration angegeben. Ein Beispiel, das unter Verwendung des Abwasser-Beispiels erzeugt wurde, zeigt Tabelle 4.7-1.

Es werden zwei Gleichgewichtskonstanten tabelliert, lgB und lgB\* (=  $\log B(T,I)$ ). Die letztere ist die "Konzentrationskonstante".

Bei Calcit (No36) und Gips (No37) wird statt der Konzentration das Ionenaktivitätsprodukt in die Spalte "C(mol/l)" geschrieben. Für "CO<sub>2</sub>" (No38) findet sich dort der Gleichgewichtspartialdruck des CO<sub>2</sub> in bar; im vorliegenden Fall ist das Wasser - bezogen auf den natürlichen CO<sub>2</sub>-Partialdruck - übersättigt.

- Option 97: "Ausc. Titr.Dat"

Diese Option gibt die Titrationsdaten aus, ohne vorher den Bildschirm zu löschen bzw. den Drucker auf den Anfang einer neuen Seite zu bringen. Für das Abwasserbeispiel erscheint der Text:

Titrationsdaten:					
Titr.-No.	Titr.Temp.	Titr.-pH	KS mol/l	KB mol/l	IOS mol/l
Titr. 1	25.000	4.300	.003772	0.000000	.011388
Titr. 2	25.000	8.200	0.000000	.000494	.011292

Man kann mit dieser Option, wenn sie nach "Ausc.E..." ausgeführt wird, einen gemeinsamen Ausdruck der Wasser-Basisdaten erzeugen. Allerdings paßt dieser nicht in die Ausgaberegion des Bildschirms des HP9816.

TABELLE 4.7-1

Mit der Option "Ausg.K WsFil"

erzeugter Ausdruck

```

WASA2T      61.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 12:37:05
              Option.: 9/Ausgabe             96: Aus6           Ausg. K Ws-File

  Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
  Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                        ohne Nitrifikation

Ausgabe K: Gleichgew.Konst. und Konz. fuer pHb (alle 0 = n.ber.)
Temp.....: 15.0000
IOS(Eing): .0111
pH(bar)...: 7.5648
m ..mol/l: .0022
  m: m(stark)   tCO3: Abw.Bsp  tPO4: Abw.Bsp  tNH3: Abw.Bsp  Ios aus Cr(*)

No  Specie      Gamma  log B(T)  log B(T,I)  C(mol/l)  tC(mol/l)
 1  H.....:    .9059   0.000    0.000    0.0000000
 2  OH.....:    .8987  -14.346  -14.256    .0000002
 3  CO3.....:    .6514   0.000    0.000    .0000061    .0035000
 4  SO4.....:    .6400   0.000    0.000    .0009206    .0010000
 5  Cl.....:    .8998   0.000    0.000    .0025000    .0025000
 6  NO3.....:    .8925   0.000    0.000    .0005000    .0005000
 7  Na+K.....:    .9012   0.000    0.000    .0042500    .0042500
 8  Ca.....:    .6628   0.000    0.000    .0008388    .0010000
 9  Mg.....:    .6698   0.000    0.000    .0003857    .0005000
10  PO4.....:    .3900   0.000    0.000    0.0000000    .0005000
11  NH3.....:    1.0000   0.000    0.000    .0000179    .0020000
12  B(OH)4...:    .8998   0.000    0.000    .0000038    .0002000
13  (LB-)-Ion:    .8998   0.000    0.000    0.0000000    0.0000000
14  (LB+)-Ion:    .9012   0.000    0.000    0.0000000
15  HCO3.....:    .8891  10.429  10.251    .0032541
16  H2CO3.....:    1.0000  16.851  16.579    .0002084
17  HPO4.....:    .6453  12.007  11.745    .0002508
18  H2PO4.....:    .8877  19.239  18.795    .0000846
19  H3PO4.....:    1.0000  21.345  20.807    0.0000000
20  NH4.....:    .8969   9.562   9.567    .0019821
21  H3BO3...:    1.0000   9.327   9.238    .0001962
22  CaCO3.....:    1.0000   3.168   2.803    .0000032
23  MgCO3.....:    1.0000   2.823   2.463    .0000007
24  CaHCO3...:    .8954  11.433  11.073    .0000181
25  MgHCO3...:    .8954  11.482  11.127    .0000094
26  CaSO4.....:    1.0000   2.269   1.897    .0000609
27  MgSO4.....:    1.0000   2.084   1.716    .0000185
28  CaPO4.....:    .8954   6.380   5.841    .0000087
29  MgPO4.....:    .8954   6.510   5.975    .0000055
30  CaHPO4...:    1.0000  14.891  14.261    .0000689
31  MgHPO4...:    1.0000  15.281  14.655    .0000785
32  CaH2PO4...:    .8954  20.683  20.058    .0000013
33  MgH2PO4...:    .8954  21.146  20.525    .0000018
34  Ca(OH) ...:    .8954   1.268   1.091    0.0000000
35  Mg(OH) ...:    .8954   2.281   2.108    0.0000000
36  *Calcit...:    1.0000  -8.425  -8.060    0.0000000
37  *Gips ...:    1.0000  -4.621  -4.249    .0000008
38  #CO2(bar):    1.0000  18.196  17.924    .0046136

```

## Option 98: "Ausg. E ReFil"

Angabe wie "Ausg. E. WsFil", jedoch für das Rechen-Datenfile. Dieses kann die gleichen Daten enthalten, wie das Wasser-Datenfile, aber auch andere. Alle Berechnungen werden im Rechen-Datenfile ausgeführt. In bestimmten Fällen (d.h. mit bestimmten Soft-Keys) werden die Ergebnisse in das Wasser-Datenfile übertragen, wobei noch geprüft wird, ob die Temperatur und Ionenstärke übereinstimmen. Man kann aber in den noch zu beschreibenden Rechenoptionen die Temperatur, die Ionenstärke oder auch den pH verändern, um den Einfluß dieser Maßnahme zu studieren. Derartige Ergebnisse stehen immer nur im Rechenfile und deswegen gibt es dafür eine eigene Ausgabe-Option.

Für das nachstehende Beispiel wurde das Abwasser-Beispiel bei 25°C gerechnet:

```

WASA2T      G1.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1985 12:44:34
              Option..: 9/Ausgabe          98: Aus8      Ausg. E Re-File

  Daten-Dateiname ....: Abwasser / Re.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
  Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                        ohne Nitrifikation

Ausgabe E: Wasser-Eigenschaften fuer pHb (99 = undefiniert)
m: m(stark)   tCO3: Abw.Bsp   tPO4: Abw.Bsp   tNH3: Abw.Bsp   Ios aus Cr(*)
Temp.....: 25.0000000   Tds ..g/l: .4830000   pH(Eing.): 99.0000000
pH(ber)..: 7.4843104   IOS(Eing): .0110897   IOS(ber)..: .0110897
LF25 mS/m: 70.0000000   m ..mol/l: .0022500   dm/dpH ..: .0007952
SI(Calcit) -.1727053   SI(Gips)..: -1.8779461   SI(CO2)..: 1.3028844
pHs/Cl/Na: 99.0000000   dC(Cl/Na): 99.0000000   pHs/Ca0..: 99.0000000
pHs/CaCO3: 99.0000000   pHs/H2CO3: 99.0000000   lgIPCaco3: -8.6457053

Konst.-Gesamtkonz. in mol/l
CO3.....: .0035000   SO4.....: .0010000   Cl.....: .0025000
NO3.....: .0005000   Na+K.....: .0042500   Ca.....: .0010000
Mg.....: .0005000   PO4.....: .0005000   NH3.....: .0020000
B(OH)4 ..: .0002000   (LB-)-Ion: 0.0000000   (LB+)-Ion: 0.0000000

```

Daß es sich um die Wasserdaten handelt, kann man aus dem Hinweis "Abwasser" in der dritten Textzeile schlußfolgern. Was wirklich vorliegt, ist definitiv nur durch Überprüfen der unveränderlichen Größen (d.h. der vom Programm nicht veränderbaren) erkennen. Das sind: Temp, pH(Eing), IOS(Eing) und die Konstituenten-Gesamtkonzentrationen der starken Elektrolyte sowie von  $H_3BO_3$ .

Im gezeigten Beispiel sind die Sättigungs-pH für Calcit ( $pH_s$ ) nicht berechnet worden, deswegen sind sie sämtlich gleich 99.

Rechen-Datenfile und Wasser-Datenfile bleiben nebeneinander bestehen, bis eine Rechnung ausgeführt oder Daten über Keyboard bzw. durch Lesen einer Diskette in das letztere eingegeben wurden.

- Option 99: "Ausc. K ReFil"

Diese Option liefert die bei "Ausc. K WsFil" beschriebene Tabelle, jedoch für das Rechenfile. Die Erläuterungen zu "Ausc. E KeFil" treffen auch hier zu.

- Option 94: "Ende Ausgabe"

Damit verläßt man das Sekundär-Menue "Ausgabe" und kehrt zum Hauptmenue zurück. Eine eventuelle Schaltung auf Printerausgabe wird gelöscht.

#### 4.8 Hauptmenue-Option 1: "Eingabe Daten"

Bei Ausführung dieser Option wird der Bildschirminhalt in folgender Art mit einem sekundären Soft-Key-Menue neu generiert:

```

WASA2T   Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85   Ausgabe vom 19 Feb 1986 12:46:53
          Option..: 1/Eingabe           I#: Eingang       KEYBOARD Input

          Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
          Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläeranlagen mit und
                                ohne Nitrifikation
>----- Dateneingabe ueber das Keyboard
>----- aktiv: Ausgabe auf Bildschirm

          ==> WASA2T   1/Eingabe       wartend, Forts. mit Soft Key <==

```

Re. m/o Kompl.	IOS aus LF25	IOS a. K.-Konz	IOS aus TDS	Ende Kbd-Input
Wasser-Ident	Titr.-Daten	Wasser-Daten	Konstit.Konz.	Ladungsausgl.

Diese Option dient zur Eingabe von Wasserdaten, d.h. Temperatur, Ionenstärke, Gesamtkonzentration und Titrationsdaten. Um chemisch unrealistische oder mit den Gleichgewichtsbeziehungen inkohärente Daten zu vermeiden, wird eine Eingabekontrolle durchgeführt (s. 4.5).

Zur Eingabe einer Größe sind stets zwei Zahlen anzugeben  
1. eine Identifikationsnummer und 2. der Zahlenwert der  
Größe. Nach Drücken der Optionstaste erscheint eine Liste  
der Identifikationsnummern und der bisherigen Zahlenwerte  
der Größen. Nach "RETURN" wird der neue Zahlenwert ange-  
zeigt.

Jede Eingabe verändert nur die betreffende Größe mit zwei  
Ausnahmen: wenn eine neue Wasser-Temperatur oder Ionen-  
stärke eingegeben wird, rechnet das Programm sofort die  
entsprechenden neuen Bildungskonstanten aus.

- Option 10: "Re. m/o Kompl."

Drücken von Soft Key  $k_0$  schaltet das Programm zwischen  
Modus "mit Komplexbildung" und Modus "ohne Komplexbil-  
dung" hin und her. Dabei wird jeweils der neue Modus auf  
dem Bildschirm angezeigt.

Damit beim Ergebnisausdruck erkannt werden kann, wie ge-  
rechnet wurde, wird an verschiedenen Stellen eine ent-  
sprechende Kurzinformation (Re. mit Kompl.; Re. ohne  
Kompl.) angegeben.

- Option 11: "IOS aus LF25"

Berechnet die "experimentelle" Ionenstärke aus der elek-  
trischen Leitfähigkeit unter der Annahme, daß der in der  
Datenmatrix vorhandene Zahlenwert für 25°C gilt. Der bis-  
her gespeicherte und der neue Wert sowie die Leitfähig-  
keit werden auf dem Bildschirm ausgegeben:

>-----	exp. Ionenst. bisher .....	.0115750
	LF25 = el. Leitf. b. 25 C .:	70.0000000
	exp. Ionenst. aus LF25 .....	.0114800

Die Berechnung erfolgt nach der empirischen Formel

$$\frac{I}{\text{mol/l}} = 0,000164 \cdot \frac{L25}{\text{ms/m}}$$

die von Maier + Grohmann /40/ für 20°C veröffentlicht und  
für WASA2T auf 25°C umgerechnet wurde. Die damit "berech-  
nete" Ionenstärke liegt nur ca. 4 % über der von WASA2T  
für das Abwasser-Beispiel berechneten "richtigen" Ionen-  
stärke 0,0111.

## - Option 12: "IOS a. K.-Konz"

Mit dieser Option wird die Ionenstärke aus den Konstituenten-Gesamtkonzentrationen berechnet und in die Datenmatrix als "experimentelle" Ionenstärke eingesetzt. Auf dem Bildschirm erscheint eine Information der folgenden Art:

```
>----- exp. Ionenst. bisher ..... .0111138
          exp. Ionenst. aus Konst.Konz .0111750
```

Die Berechnung erfordert Annahmen über dem Dissoziationsgrad der schwachen Elektrolyte, die in 3.7 erläutert sind. Sie ist um so genauer, je größer der Konzentrationsanteil an starken Elektrolyten ist und je näher der pH bei 8,2 liegt. Im vorliegenden Fall macht der Unterschied zur wahren Ionenstärke 0,01112 nur 0,5 % aus. Das liegt natürlich daran, daß bei dem Abwasser-Beispiel die Gesamtkonzentrationen 100%-ig richtig sind.

## - Option 13: "IOS aus TDS"

Berechnet die Ionenstärke aus "total dissolved solids", d.h. dem Abdampfrückstand und setzt den Zahlenwert als "experimentelle Ionenstärke" in die Datenmatrix ein. Auf dem Bildschirm erscheint die Ausgabe:

```
>----- exp. Ionenst. bisher .....: .0111750
          TDS=total diss. solids.g/l : .4830000
          exp. Ionenst. aus TDS .....: .0115750
```

Die Berechnungsformel wurde der Publikation von P.K. Kemp in Water Res. 5 (1971) S.307 entnommen und ist

$$\frac{I}{\text{mol/l}} = 0,025 \cdot \left( \frac{\text{TDS}}{\text{g/l}} - 0,02 \right)$$

Das Beispiel zeigt, daß diese empirische Berechnung recht genau ist, der resultierende Zahlenwert 0,0116 ist nur ungefähr 5 % höher als die wahre Ionenstärke 0,0111.

## - Option 14: "Ende Kbd-Inp"

Damit verläßt man das Sekundär-Menue "Eingabe" und kehrt zum Hauptmenue zurück.

## - Option 15: "Wasser-Ident"

Mit der Option "Wasser-Ident" können der File-Name des Datensatzes sowie die Daten-Identifikation geändert bzw. kreiert werden. Ferner kann ein "Null-Setup" durchgeführt werden, wobei die Zahlenwerte aller Größen zu null gesetzt werden und ebenso sämtliche berechenbaren Konzentrationen. Nach Abschluß befindet sich in der Ausgabe-region des Bildschirms eine Anzeige der folgenden Art:

```

WASA2T   ..61.Konst: WTL-Prug.10/10/85   Ausgabe vom 19 Feb 1986 12:59:49
Option..: 1/Eingabe           15: Ein5           Input Ws.-Ident

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Kbd-Input / Re. mit Kompl
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Klaeranlagen mit und
                    ohne Nitrifikation

>----- Eingabe der Wasser-Identifikation

Ident.   Groesse           alter Wert
ID = 1   Daten-Dateiname:  Abwasser
ID = 2   Dat.-Kommentar:   Mittelwerte aus 10 Klaeranlagen mit und
                    ohne Nitrifikation
ID = 3   Null-Setup       Groesse = 0

EINGABE: ID, Groesse ,ENTER (0,99 FUER ENDE)

```

Der File-Name (Programm-Variable Wasid1\$) darf höchstens 10 Stellen haben. Die Identifikation ist ein beliebiger Text mit bis zu 70 Stellen (Programmvariable Wasid2\$).

Wenn aus irgendeinem Grund nach Betätigen des Options-Soft-Key nichts eingegeben bzw. verändert werden soll, kann man die Option durch Eingeben der Identifikationsnummer 0 verlassen. Der Rechner verlangt aber immer einen Wert für alle in der INPUT-Liste enthaltenen Größen. Daher muß man nach 0, und davon durch Komma getrennt, mindestens eine weitere Ziffer oder einen Buchstaben eintasten. Zweckmäßig gewöhnt man sich an, die Kombination 0,99 zu verwenden.

## - Option 16: "Titr.-Daten"

Diese Option dient zur Eingabe bzw. Änderung der Titrationsdaten. Es kann jeweils nur eine Größe bearbeitet werden, d.h. man muß jedesmal den Soft Key betätigen. Nach Betätigen von RETURN zeigt die Ausgaberegion des

Bildschirms z.B. folgendes:

```

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Kbd-Input / Re. mit Kompl
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 KLaeranlagen mit und
                        ohne Nitrifikation

>----- Eingabe der Titrationsdaten

  Ident.  Groesse          alter Wert
ID = 1   Titr.Temp.      25.000000   1. Titr.
ID = 2   Titr.-pH       4.300000   1. Titr.
ID = 3   KS mol/l       .003772   1. Titr.
ID = 4   KB mol/l       0.000000   1. Titr.
ID = 5   IOS mol/l      .011388   1. Titr.

ID = 5   Titr.Temp.      25.000000   2. Titr.
ID = 6   Titr.-pH       8.200000   2. Titr.
ID = 7   KS mol/l       0.000000   2. Titr.
ID = 8   KB mol/l       .000494   2. Titr.
ID = 9   IOS mol/l      .011292   2. Titr.

EINGABE: ID ,Groesse, ENTER (0,99 FUER ENDE)

```

Der Rechner verlangt die Eingabe der Identifikationsnummer und des Zahlenwertes, getrennt durch ein Komma. Wenn er die Eingabe nur als eine Größe interpretiert, zeigt er ein Fragezeichen und wartet auf die zweite Größe, eine eventuell eingetastete "dritte" Größe wird ignoriert.

- Option 17: "Wasser-Daten"

Die "Wasserdaten" können unterschieden werden in solche, die eingegeben werden müssen und andere, die mit WASA2T berechnet werden können. Erstere werden mit der Option "Wasser-Daten" über das Keyboard eingegeben. Der Ablauf der Operation ist analog wie bei der Option "Titr.-Daten". Beispiel der Ausgaberegion nach RETURN:

```

WASA2T      G1.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 13:04:17
            Option..: 1/Eingabe             17: Ein7             Input Ws.-Dat.

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Kbd-Input / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 KLaeranlagen mit und
                        ohne Nitrifikation

>----- Eingabe der Wasser-Eigenschaften

  Ident.  Groesse          alter Wert
ID = 1   Temp.....:      15.000000
ID = 2   Tds ..g/l:       .483000
ID = 3   pH(Eing.):       7.564842
ID = 5   IOS(Eing):       .011480
ID = 7   LF25 mS/m:       70.000000   (LF25 = 1.116 * LF20)
ID = 8   m ..mol/l:       .002250   (Groesse=99 --> Ber. 'm' aus tX(stark.)

EINGABE: ID, Groesse ENTER (0,99 FUER ENDE)

```

Statt "m" als Zahlenwert anzugeben, kann man es aus den Gesamtkonzentrationen der starken Elektrolyte berechnen, indem als "Größe" die Zahl 99 angegeben wird. Die gesamte Eingabe dafür ist: 8,99.

- Option 18: "Konstit.-Konz"

Damit werden die Gesamtkonzentrationen der Konstituenten über das Keyboard eingegeben. Der Ablauf ist analog wie bei der Option "Titr.-Daten". Nach Betätigen von RETURN sollte die Ausgaberegion eine Information der folgenden Art zeigen:

Ident.	Groesse	alter Wert	
ID = 1	H.....:	0.000000	mol/L
ID = 2	OH.....:	0.000000	mol/L
ID = 3	CO3.....:	.003500	mol/L
ID = 4	SO4.....:	.001000	mol/L
ID = 5	Cl.....:	.002500	mol/L
ID = 6	NO3.....:	.000500	mol/L
ID = 7	Na+K.....:	.004250	mol/L
ID = 8	Ca.....:	.001000	mol/L
ID = 9	Mg.....:	.000500	mol/L
ID = 10	PO4.....:	.000500	mol/L
ID = 11	NH3.....:	.002000	mol/L
ID = 12	B(OH)4 ..:	.000200	mol/L
ID = 13	{LB-}-Ion:	0.000000	mol/L
ID = 14	{LB+}-Ion:	0.000000	mol/L
neuer Zahlenwert :			
ID = 8	Ca.....:	.002000	mol/L

- Option 19: "Ladungsausgl."

Diese Option berechnet die Konzentrationen der Ladungsausgleichs-Ionen derart, daß 1. die Ladungssumme genau null ist und daß 2. die eingegebene Ionenstärke gleich der berechneten Ionenstärke ist, wobei soweit möglich die erstere unverändert bleibt. Setzt man im Falle des Trinkwasser-Beispiels mit Option 17 zunächst die Ionenstärke zu 0,005 mol/l, so führt Option 19 zu folgender Bildschirmanzeige:

>----- Ladungsausgleich fertig	
Ios(vorher) ..mol/l:	.005000
Ios(nachher) ..mol/l:	.009845
LB(+)-Ion .....mol/l:	0.000000
LB(-)-Ion .....mol/l:	0.000000

Die eingegebene Ionenstärke war kleiner, als es den Konstituentenkonzentrationen entspricht; dies wurde vom Programm durch Erhöhen der "eingegebenen" Ionenstärke korrigiert. Hätte man eine höhere Ionenstärke eingegeben, so wäre eine entsprechende Konzentration an [LB+] - und [LB-]-Ionen eingesetzt worden.

Option 19 muß für jeden Datensatz einmal ausgeführt werden, vorher sind die Berechnungen des pH, des Sättigungsindex oder von Titrationsen gesperrt. Sie wird automatisch ausgeführt bei der Berechnung von tX + m mit Hauptmenü-Option 3 (tX + m aus Titr.) oder 5 (Gesamt-Berech.). Die Sperre tritt immer wieder in Kraft, wenn durch Eingabe eine Größe verändert wird, die Einfluß auf die Ionenstärke hat.

#### 4.9 Hauptmenü-Option 2: "Diskette"

Mit diesem Sekundär-Menü können Datenfiles zwischen dem Rechner und einer Diskette übertragen werden. Nach Aufrufen der Option vom Hauptmenue bei geladenem Abwasser-Beispiel erscheint folgende Bildschirmanzeige mit neuem Soft-Key-Menue:

```

WASA2T      Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 13:16:51
              Option.: 2/Diskette           2*: Eingang           FILE read/slo

  Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
  Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                       ohne Nitrifikation

>----- Einlesen/Abspeichern von Daten
              von/auf Diskette oder Festplatte

>----- aktiv: Ausgabe auf Bildschirm

          WASA2T  2/Diskette      wartend, Forts. mit Soft Key
  
```

File store	File read	File create	Dist.Katalog	Ende Diskette
------------	-----------	-------------	--------------	---------------

#### - Option 25: "File store"

Dient zum Abspeichern eines Datenfiles auf einer Diskette oder Festplatte. Es wird die durch einen MASS-STORAGE IS-Befehl definierte Mass Storage Unit angesprochen, das Programm nimmt selbst keinen Einfluß darauf, welche das ist.

Das File muß als solches bereits "erzeugt" worden sein (s. Option "File Create"). Nach Drücken des Soft Key (k<sub>5</sub>) erscheint auf dem Bildschirm:

```

WASA2T      Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 13:11:32
              Option.: 2/Diskette           25: Disk5           File-store

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Kbd-Input / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                      ohne Nitrifikation

Abspeichern der Daten auf Diskette
Record 1 .....: Wasid1$
Record 2+3 ....: Wasid2$
Record 4 .....: Kennziffer 4 und D.kontrol
Record 5 .....: Datum,Uhrzeit
Record 6 ... ..: Modkw$
Record 7->9 ...: Statusr$(*)
Record 10->15 .: TcW(*)
Record 16->25 .: Wdw(*)
Record 26->40 .: Tidat(*)

ENTER neuer File-Name[<=A10] oder INTERN :
```

Der Text informiert darüber, in welcher Anordnung die Daten auf die Diskette oder Festplatte gespeichert werden. Modkw\$ ist die Angabe des Rechenmodus (mit oder ohne Berücksichtigung der Komplexbildung), Status \$(\*) ist die Text-Matrix der Berechnungshinweise, s. Option "Ausg. E WsFil". Zusätzlich zu den eigentlichen Daten werden in Record 5 Datum und Uhrzeit der Operation abgelegt. Man kann daran später feststellen, wann das File zum letzten Mal abgespeichert wurde. Die in Record 4 geschriebene Kennziffer dient zur programm-internen Kontrolle, daß File-Typ und Programm-Version miteinander kompatibel sind.

Bei dem gezeigten Zustand der Bildschirmanzeige erwartet das Programm die Eingabe eines File-Namens. Um - was in der Regel der Fall sein wird - den im Programm bereits bekannten (als Wasid1\$) Daten-Dateiname als File-Name auf dem Massenspeichermedium verwenden zu können, kann man statt eines File-Namens das Wort INTERN eingeben.

Mit dem Abwasser-Beispiel werden nach Eintippen von INTERN und Drücken der Taste RETURN nach ca. 1 sec als Indikation für den erfolgreichen Verlauf die folgenden beiden Zeilen ausgegeben:

```

File-Store fertig
File-Name.....: Abwasser
```

Gleichzeitig erscheint das Soft-Key-Menue wieder. Der übrige Bildschirminhalt bleibt erhalten.

- Option 26: "File read"

Bewirkt das Einlesen eines Daten-Files von Diskette oder Festplatte. Auf dem Bildschirm erscheint oben der übliche Informationsblock, der angibt, was derzeit im Rechner-Speicher ist und darunter die Eingabeaufforderung für den File-Namen. Mit INTERN kann ein File, dessen Name sich bereits im Rechner befindet, gelesen werden.

Wenn im Rechner vor der Operation das Abwasser-Beispiel geladen war und ein File mit dem File-Namen "PO4PUFFER1" eingelesen wurde, ist nach Abschluß der Operation auf dem Bildschirm folgendes zu sehen:

```

WASA2T      Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 13:12:51
            Option..: 2/Diskette           26: Disk6      File-read

            Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Kbd-Input / Re. mit Kompl.
            Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläeranlagen mit und
                                ohne Nitrifikation

>----- Daten-Einlesen von Diskette
            Eingelesen werden Wasid$,Tcw,Wdw,Tidat

            eingelesenes File
            Daten-Dateiname .....: PO4PUFFER1
            Daten-Kommentar ....: 0.025 M K2HPO4 + 0.025 M Na2HPO4  pH(25)
                                6.865
            Disc-File Datum ....: 1 Jan 1986
            Disc-File Zeit .....: 13:39:11
            File-Read fertig

```

Aus dem Vergleich der Uhrzeit in der Kopfzeile, die den Zeitpunkt der Ausgabe darstellt und der Disc-File-Zeit kann man in diesem Fall erkennen, daß das File PO4PUFFER1 am 1. Januar 1986 abgespeichert wurde.

- Option 27: "File create"

Dient zum Erzeugen eines Daten-Files auf dem Massenspeichermedium. Nach Drücken des Soft Key ( $k_7$ ) erscheint in der Ausgaberegion der Informationsblock und die Eingabeaufforderung für den Namen des neu anzulegenden Files. Gibt man z.B. hierfür TEST ein, so zeigt der Bildschirm nach RETURN:

```

WASA2T      61.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 13:14:16
Option.: 2/Diskette      27: Disk7      File-Create

Daten-Dateiname ....: PO4PUFFER1 / Ws.-File/Diskette / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: 0.025 M K2HP04 + 0.025 M Na2HP04  pH(25)
                   . 6.865
>----- File-create aktiv
Anlegen eines neuen Daten-FILE
auf der MASS STORAGE IS -Einheit

File angelegt, File-Name:      TEST
Size: 40 Records zu je 50 Bytes

```

In diesem Fall war vorher das File PO4PUFFER1 geladen, es ist auch jetzt noch unverändert im Rechnerspeicher vorhanden. Die create-Operation beeinflusst nur das Massenspeichermedium!

- Option 28: "Disk. Katalog"

Damit wird ein Katalog der auf dem Massenspeichermedium vorhandenen Files auf dem Bildschirm angezeigt. Die Option führt die Basic-Operation CAT aus.

- Option 24: "Ende Diskette"

Damit verläßt man das Sekundär-Menue "Diskette" und kehrt zum Hauptmenue zurück.

#### 4.10 Hauptmenü -Option 6: " Wasser-pH "

Diese Option dient hauptsächlich zur Berechnung des pH eines Wassers aus der Temperatur, der Ionenstärke, dem m- Wert und den Gesamtkonzentrationen, er verändert die genannten Daten des Wasser-Datenfiles nicht, wohl aber in bestimmten Fällen das Rechen-Datenfile.

Der Bildschirm zeigt nach Aufrufen der Option folgendes neues Soft-Key-Menü, wobei in diesem Fall bereits das Datenfile "Abwasser" geladen war:

```

WASA2T      61.Künst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe von 19 Feb 1986 14:01:56
              Option..: 6/Was_pH           6*: Eingang           Ber. pH od. m

  Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
  Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                        ohne Nitrifikation

>----- Berechnung des pH aus m und tX

==> WASA2T  6/Was_pH      wartend, Forts. mit Soft Key <==


```

Wahl: CRT/PRT	Sort: WsF->ReF	neue Temp.	neue Ionenst.	Ende Wasser-pH
Ber.pH Ws.File	Ausg. Ws.F-Res		Ber.pH Re.File	Ausg. Re.F-Re:

Alle Rechnungen werden im Rechen-Datenfile ausgeführt. In diesem kann man die Temperatur und die Ionenstärke ändern, und so andere Verhältnisse als die geladenen Wasser-Eigenschaften untersuchen. Beim Eintritt in das Sekundär-Menü werden die Wasser-Daten in das Rechenfile kopiert.

Die Option 60: "Wahl: CRT/PRT" dieses sekundären Soft-Key-Menüs ist die gleiche wie in 4.7 beschrieben.(Option 90)

Option 64: Mit "Ende Wasser-pH" gelangt man wieder in das Hauptmenü zurück.

- Option 61: "Sort: WsF' ReF"

Diese bewirkt, daß das Wasser-Datenfile in das Rechen-Datenfile kopiert wird. Man kann so nach einer Änderung der Temperatur oder Ionenstärke die Ausgangsdaten im Rechenfile wiederherstellen.

## - Option 62: "neue Temp"

Mit dieser Option kann für das Rechen-File eine neue Temperatur eingegeben werden. Auf dem Bildschirm erscheint zunächst eine Information über die bisher "vorhandene" Temperatur und die Eingabeaufforderung. Nach RETURN ist die neue Temperatur im Park-Datenfile "Re(a)-File" gespeichert. Sie wird automatisch verwendet, wenn die nächste Rechnung mit dem Re.-File erfolgt. Als Zeichen des Abschlusses der Operation wird die neue Temperatur ausgegeben:

```
>----- Eingabe neue Temperatur fuer Re.-File
         alte Temperatur in Re.-File :    15
         neue Temp. in Re(a).-File ..:    25
```

Der neue Zustand des Re.-File bleibt erhalten, bis eine andere Temperatur eingegeben oder Option "Sort: WsF ReF" ausgeführt oder das Sekundär-Menü verlassen wird.

## - Option 63: "neue Ionenst."

Dient zur Veränderung der Ionenstärke IOS(Eing) für das Rechen-File, dabei wird ein Ladungsausgleich durchgeführt, d.h. die Konzentration des LB(+)- und LB(-)-Ions werden entsprechend der neuen Ionenstärke neu festgelegt. Als Zeichen des Abschlusses wird die neue Ionenstärke ausgegeben (Abwasserbeispiel):

```
>----- Eingabe neue Ionenstaerke fuer Re.-File
         Ionenstaerke in Ws.-Fil   .011114
         neue Ionenst. f. Re(a).  .015000

>----- Ladungsausgleich fertig
         Ios(vorher) ..mol/l:     .015000
         Ios(nachher) ..mol/l:    .015000
         LB(+)-Ion  ....mol/l:    .003814
         LB(-)-Ion  ....mol/l:    .003814
```

Es ist nicht möglich, eine Ionenstärke zu "erzeugen", die niedriger ist, als den Konstituenten-Konzentrationen entspricht.

## - Option 65: "Ber. pH WsFil"

Berechnet den pH des Wassers aus m und die Gesamtkonzentrationen der Wasser-Datenfiles. Die automatische Ausgabe mit geladenem Abwasser-Beispiel ist:

WASA2T_E	Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85	Ausgabe vom	5 Mar 1986	11:22:35
	Option..: 6/Was_pH	65: Was5	pH<IX+m> Ws.Fil	
Daten-Dateiname	....: Abwasser / Ws.-File/Kbd-Input / Re. mit kompl.			
Daten-Kommentar	....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und ohne Nitrifikation			
Temp. Grd Celsius	...: 15.0			
Ionenstaerke ..mol/l:	.011114	Ios: a, KbdInp		
pH fuer m u. tX	....: 7.5648			
m .....	mol/l: .002250	m: aus T1/tN		
tCO3 .....	mol/l: .003500	tCO3: Abw.Bsp		
tPO4 .....	mol/l: .000500	tPO4: Abw.Bsp		
tNH3 .....	mol/l: .002000	tNH3: a. Tit.		
LB(+)-Ion	....mol/l: 0.000000			
LB(-)-Ion	....mol/l: 0.000000			

Bei Ausführung dieser Option wird der Bestand des Rechen-Files durch Zwischenspeicher erhalten.

## - Option 66: "Auscg. Ws.F-Res"

Diese Option gibt die bei Option 65 gezeigte Kurzdarstellung der Ergebnisse der Berechnung des pH mit dem Wasser-File aus. Genaugenommen werden die Daten aus den Datenfeldern in der gezeigten Form ausgegeben. Wenn also Option 66 vor Option 65 ausgeführt wird, erhält man die Daten, die sich vor dem Aufruf von Hauptmenü-Option 6 im Rechner befanden.

Diese Option ist vor allem nützlich, wenn man das Ergebnis einer bereits ausgeführten Rechnung auf den Drucker geben will.

## - Option 68: "Ber pH ReFile"

Hat die gleiche Funktion wie Option 65, arbeitet jedoch mit dem momentanen Bestand des "Re(a)-File". Dieser wird verändert. Für das Abwasser-Beispiel und die auf 25°C hochgesetzte Temperatur liefert die automatische Ausgabe:

WASA2T	Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85	Ausgabe vom	19 Feb 1986	14:12:37
	Option..: 6/Was_pH	68: Was8	pH<IX+m> Re.Fil	
Daten-Dateiname	....: Abwasser / Re.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.			
Daten-Kommentar	....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und ohne Nitrifikation			
Temp. Grd Celsius	...: 25.0			
Ionenstaerke ..mol/l:	.011090	Ios aus Cr(*)		
pH fuer m u. tX	....: 7.4843			
m .....	mol/l: .002250	m: m(atark)		
tCO3 .....	mol/l: .003500	tCO3: Abw.Bsp		
tPO4 .....	mol/l: .000500	tPO4: Abw.Bsp		
tNH3 .....	mol/l: .002000	tNH3: Abw.Bsp		
LB(+)-Ion	....mol/l: 0.000000			
LB(-)-Ion	....mol/l: 0.000000			

- Option 69: "Ausg. Re.F-Res"

Bewirkt das gleiche wie Option 66, jedoch für das Rechen-File.

#### 4.11 Hauptmenü-Option 3:"tX + m aus Titr."

Dieses Sekundär-Menü enthält die Optionen zur Berechnung von  $m + [tCO_3]$ ,  $m + [tPO_4]$  bzw  $m + [tNH_3]$  aus den Titrationsdaten. Zusätzlich wird der pH berechnet. Nach Aufrufen vom Hauptmenü aus wird beim Abwasser-Beispiel folgender Bildschirminhalt generiert:

```

WASA2T      61.Könl: WTL-Prög 10/10/85      Ausgabe von 19 Feb 1986 14:23:04
Option...: 3/Txm_Ber      3*: Eingang      tX+m aus Titr.

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                        ohne Nitrifikation

>----- Berechnung tX aus den Titrationsdaten

Titrationsdaten:
Titr.-No.  Titr.Temp.  Titr.-pH   KS mol/l   KB mol/l   IOS mol/l
Titr.  1    25.000     4.300     .003772    0.000000    .011388
Titr.  2    25.000     8.200     0.000000    .000494    .011292

m/tX-Status:
tCO3: Abw.Bsp (PO4: Abw.Bsp tNH3: Abw.Bsp
m: m(stark)   Ios aus Cr(*)

==> WASA2T  3/Txm_Ber      wartend, Forts. mit Soft Key <==



|                |  |                |                |
|----------------|--|----------------|----------------|
| Wahl PRT/CRT   |  |                | Ende tX+m      |
| tCO3+m a.Titr. |  | tPO4+m a.Titr. | tNH3+m a.Titr. |


```

U.a. werden die Titrationsdaten und der m/tX-Status (s. 4.3) ausgegeben.

Die Option 30: " Wahl PRT/CRT" schaltet zwischen Bildschirmausgaben und Druckerausgabe um. Option 34: "Ende tx+m" führt zum Hauptmenü zurück. Wie bereits in Kapitel 2 besprochen, wird die im jeweiligen Soft-Key-Menü angegebene Gesamtkonzentration unter Verwendung der beiden anderen Gesamtkonzentrationen aus der Datenmatrix berechnet. Eine "Titration", d.h. zwei Titrationspunkte, kann nur eine Gesamtkonzentration liefern. Ausreichende Genauigkeit ist dabei nur zu erreichen, wenn die Titrationsendpunkte bzw. ihre pH-Werte der Aufgabe entsprechen. Für Kohlensäure und Phosphorsäure ist ein pH im Bereich 4-5 (ideal ist pH 4,3) und ein pH im Bereich 7,5-8,5 (ideal ist pH 8,2) günstig.

Für Ammonium dagegen sind die günstigsten pH ca. 8 und ca. 11. Damit das Vorliegen günstiger Bedingungen geprüft werden kann, werden beim Laden des Sekundär-Menüs die Titrationsdaten angezeigt.

Das Programm kontrolliert nicht, ob die Berechnung überhaupt sinnvoll ist. Man kann sogar nacheinander die drei Berechnungen ausführen, obwohl mathematisch gesehen aus einem Titrationsdatenpaar nur eine Gesamtkonzentration erhalten werden kann. Um diese auf jeden Fall verkehrte Mehrfachberechnung möglichst zu unterscheiden, kehrt das Programm nach Ausführen einer Berechnung von selbst in das Hauptmenü zurück. Es empfiehlt sich, auf den mit dem Sekundär-Menü ausgedruckten m/tx-Status zu achten. Dieser sollte höchstens für eine der drei Gesamtkonzentrationen  $[tCO_3]$ ,  $[tPO_4]$  und  $[tNH_3]$  die Indikation "aus Tit" enthalten.

- Option 35: "tCO<sub>3</sub> + m a. Titr."

Berechnet die Gesamtkonzentration der Kohlensäure und m aus den Titrationsdaten. Für das Abwasser erhält man folgende Ausgabe:

```

WASA2T      G1.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 14:26:38
              Option..: 3/Txm_Ber          35: Txm5          tCO3+m a. Titr.

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Re.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                       ohne Nitrifikation

Temp. Grd Celsius ..: 15.0
Ionenstaerke ..mol/l: .011114      Ios aus Cr(*)
pH fuer m u. tX ....: 7.5648
m .....mol/l: .002250      m: aus T1/tC
tCO3 .....mol/l: .003500      tCO3: a. Tit.
tPO4 .....mol/l: .000500      tPO4: Abw.Bsp
tNH3 .....mol/l: .002000      tNH3: Abw.Bsp
LB{+}-Ion .....mol/l: 0.000000
LB{-}-Ion .....mol/l: 0.000000

```

Da das Abwasserbeispiel eine genau stimmende Wasser-Zusammensetzung (auf 14 Stellen genau!) darstellt, sollten theoretisch in diesem Fall genau die Konzentrationen und der pH des Beispiels herauskommen. Das ist wegen Rundungsfehlern nicht immer in vollem Umfang der Fall.

- Option 37: "tPO<sub>4</sub> + m"

Diese berechnet m und die Phosphorsäure-Gesamtkonzentration aus den Titrationsdaten und liefert für das Abwasser-Beispiel folgende Ausgabe:

```

WASA2T   G1.Konst: WTL-Prog 10/10/85   Ausgabe vom 19 Feb 1986 14:30:13
          Option.: 3/Txm_Ber           37: Txm7           tPO4+m a. Titr.

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Re.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                      ohne Nitrifikation

Temp. Grd Celsius ...: 15.0
Ionenstaerke ..mol/l: .011114   Ios aus Cr(*)
pH fuer m u. tX ....: 7.5648
m .....mol/l: .002250   m: aus T1/tP
tCO3 .....mol/l: .003500   tCO3: Abw.Bsp
tPO4 .....mol/l: .000500   tPO4: a. Tit.
tNH3 .....mol/l: .002000   tNH3: Abw.Bsp
LB(+)-Ion .....mol/l: 0.000000
LB(-)-Ion .....mol/l: 0.000000

```

- Option 39: "tNH<sub>3</sub> + m"

Diese berechnet m und die Ammonium-Gesamtkonzentration aus den Titrationsdaten und liefert für das Abwasser-Beispiel folgende Ausgabe:

```

WASA2T_E G1.Konst: WTL-Prog 10/10/85   Ausgabe vom 5 Mar 1986 11:22:05
          Option.: 3/Txm_Ber           39: Txm9           tNH3+m a. Titr.

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Re.-File/Kbd-Input / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                      ohne Nitrifikation

Temp. Grd Celsius ...: 15.0
Ionenstaerke ..mol/l: .011115   Ios: a. KbdInp
pH fuer m u. tX ....: 7.5648
m .....mol/l: .002250   m: aus Ti/tN
tCO3 .....mol/l: .003500   tCO3: Abw.Bsp
tPO4 .....mol/l: .000500   tPO4: Abw.Bsp
tNH3 .....mol/l: .002000   tNH3: a. Tit.
LB(+)-Ion .....mol/l: 0.000000
LB(-)-Ion .....mol/l: 0.000000

```

#### 4.12 Hauptmenü-Option 7: "Saettig-pH"

Diese Option dient zur Berechnung verschiedener Sättigungs-pH-Werte sowie der erforderlichen Reagenzzusätze und liefert beim Aufruf folgende Bildschirmanzeige mit sekundärem Soft-Key-Menü:

```

WASA2T      Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 14:38:15
            Option..: 7/Sat_pH              7*: Eingang      Saettigungs-pH

            Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
            Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                                ohne Nitrifikation

>----- Berechnung des Saettigungs-pH

            ==> WASA2T 7/Sat_pH      wartend, Forts. mit Soft Key <==



|               |                |                |                |                 |
|---------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| Ausg. PRT/CRT | Sort: WsF->ReF | neue Temp.     | neue Ionenst.  | Ende Saettig-pH |
| pHs(Cc) /H,OH | pHs(Cc) /CaO   | pHs(Cc) /CaCO3 | pHs(Cc) /H2CO3 | pH+LCO3 /PCO2   |


```

Die Optionen 70: "Ausg. PRT/CRT", 71: "Sort: WsF->ReF", 72: "neue Temp." und 73: "neue Ionenst." haben die bereits in 4.7 bzw. 4.9 beschriebene Funktion. Option 74: "Ende Saettg.-pH" führt zum Hauptmenü zurück. Eine sinnvolle Berechnung erfordert, daß  $m$  und die Gesamtkonzentrationen bekannt sind.

- Option 75: "pHs(Cc)/H,OH"

Berechnet den Zusatz an HCl oder NaOH, der erforderlich ist, um das Wasser in das Löslichkeitsgleichgewicht mit Calcit zu bringen, sowie den betreffenden pHs. Mit dem Abwasser-Beispiel erhält man zunächst folgende Angabe auf dem Bildschirm:

```

WASA2T      Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 14:48:51
            Option..: 7/Sat_pH              75: Sat5          pHs(Cc)/HX,MOH

            Daten-Dateiname ....: Abwasser / Re.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
            Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                                ohne Nitrifikation

>----- pHs(Cc)/HX,MOH .Rechnung fuer: Zusatz.HCl .oder NaOH

            Zusatz ist NaOH

```

Das Programm prüft zunächst, ob die Daten eine Berechnung des Sättigungsindex zulassen. Für die Zugabe von HCl oder NaOH muß dafür das Produkt  $[tCa] \cdot [tCO_3]$  größer als das Löslichkeitsprodukt sein. Wenn das nicht der Fall ist, wird eine Fehlermeldung ausgegeben und die Aktion abgebrochen, ohne daß die Datenmatrizen verändert werden. Bei dem Abwasser-Beispiel ist die genannte Bedingung erfüllt. Das Programm untersucht dann, ob das Wasser untersättigt oder übersättigt ist und legt dementsprechend den Zusatz fest. In diesem Fall liegt Untersättigung vor und der Zusatz ist NaOH, was als letzte Zeile in der Ausgaberegion des Bildschirms angezeigt wird.

Die eigentliche Rechnung ist eine mehrfache Iteration und dauert 5-10 Sekunden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß für manche Datensätze die Iteration nicht konvergiert, oder daß trotz Erfüllen der o.g. Bedingungen das Wasser auch bei hohem pH den Sättigungspunkt nicht erreicht. Deswegen ist es ratsam, die Display-Zeile zu beobachten. Wenn der dort angezeigte pH länger als 10 Sekunden "oszilliert", liegt vermutlich ein derartiger Fall vor. Dann muß das Programm von Hand gestoppt werden.

Mit dem Abwasser-Beispiel dauert die Rechnung ca.

7 Sekunden und danach wird der Bildschirm mit folgender Ausgabe neu generiert:

```

WASA2T      Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 14:39:24
            Option.: 7/Sat_pH              75: Sat5              pHs(Cc)/HX,MOH

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Re.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                        ohne Nitrifikation

>----- pHs(Cc)/HX,MOH fertig fuer: Zusatz NaOH
Temp. ....: 15.0
Ios(o. Zusatz) mol/l: .011114
Ios(m. Zusatz) mol/l: .011217
pHs ....: 7.7938
pHs ± pH(ber) ....: .2289
dSI/dpH ....: 1.0039
[Zusatz] .....mol/l: .000148
df(Zus)/dSI ...mol/l: .000579
Re.-Zeit .....: 16.01

```

Die Resultat-Liste enthält nach der Temperatur die Ionenstärke vor dem Zusatz von NaOH (oder HCl), genauer gesagt die "eingegebene" Ionenstärke. Darunter ist die unter Berücksichtigung des Zusatzes berechnete Ionenstärke angegeben. Im vorliegenden Fall sind beide praktisch gleich. Für die Berechnung des Sättigungs-pH wird die "berechnete" Ionenstärke verwendet.

Als "pHs-pH(ber)" wird die pH-Differenz vor und nach dem Zusatz angegeben, dies ist das  $\Delta\text{pH}$  der üblichen wasserchemischen Berechnung des Sättigungs-pH. Der Anfangs-pH wird dabei aus  $m$  und den Gesamtkonzentrationen der Konstituenten berechnet. Die Größe  $d\text{SI}/d\text{pH}$  ist der Differentialquotient des Sättigungsindex nach dem pH für den Gleichgewichtspunkt. Analog dazu gilt der Differentialquotient  $d(\text{Zusatz})/d\text{SI}$  ebenfalls für den Gleichgewichtspunkt.

Der Sättigungs-pH ("pHs") und die Zusatzmenge (hier mol/l NaOH) werden in das Wasser-Datenfile eingegeben wenn Temperatur und Ionenstärke in diesem und im Rechenfile übereinstimmen. Andernfalls bleiben die Ergebnisse nur im Rechenfile. Dadurch ist es möglich, den pHs für beliebige Temperaturen und Ionenstärken zu berechnen, ohne daß in das Wasser-Datenfile inkonsistente Zahlenwerte gelangen.

- Option 76: "pHs(Cc)/CaO"

Berechnet den Sättigungs-pH für den Zusatz von Calcium-Oxid oder Calcium-Hydroxid. Prüfbedingung ist erstens  $[\text{tCO}_3] > 0$  und zweitens, daß das Wasser nicht bereits übersättigt ist. Nicht geprüft wird, ob die berechnete CaO-Zugabe größer ist als die Löslichkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Mit dem Abwasser-Beispiel erhält man folgende End-Ausgabe auf dem Bildschirm bzw. auch auf dem Drucker:

```

WASA2T   Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85   Ausgabe vom 19 Feb 1986 14:53:01
          Option..: 7/Sat_pH           76: Sat6           pHs(Cc) /CaO

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Re.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                      ohne Nitrifikation

>----- pHs(Cc) /CaO fertig fuer: Zusatz CaO
Temp. ....: 15.0
Ios(o. Zusatz) mol/l: .011114
Ios(m. Zusatz) mol/l: .011243
pHs ....: 7.7657
pHs - pH(ber) ....: .2008
dSI/dpH ....: 1.1318
[Zusatz] .....mol/l: .000067
d[Zus]/dSI ....mol/l: .000266
Re.-Zeit .....: 16.83

```

Sie enthält die gleichen Informationen wie bei Option 75.

- Option 77: "pHs (Cc)/ CaCO<sub>3</sub>"

Berechnet den Sättigungs-pH in Bezug auf Calcit bei Zusatz oder Entzug von Calcium-Carbonat. Hierzu gibt es keine Prüfbedingungen. Für "reines Wasser" (s. Option 15) erhält man folgende Ausgabe:

```

WASA2T_E Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85   Ausgabe vom 13 May 1986 22:29:02
          Option..: 7/Sat_pH           77: Sat7           pHs(Cc) /CaCO3

Daten-Dateiname ....: ReinesH2O / Re.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: reines Wasser bei 25 Grad C

>----- pHs(Cc) /CaCO3 fertig fuer: Zusatz/Entzug CaCO3.
Temp. ....: 25.0
Ios(o. Zusatz) mol/l: 0.000000
Ios(m. Zusatz) mol/l: .000388
pHs ....: 9.9097
pHs - pH(ber) ....: 2.9117
dSI/dpH ....: 3.2874
[Zusatz] .....mol/l: .000124
d[Zus]/dSI ....mol/l: .000120
Re.-Zeit .....: 53.07

```

Das Rechenergebnis ist, daß bei 25 °C in reinem Wasser 0,124 mmol/l Calcit löslich sind. In diesem Fall unterscheiden sich die Anfangs- und Endionenstärken erheblich. Die Rechenzeit ist mit ca. 50 Sekunden verhältnismäßig lang. Ursache dafür ist hauptsächlich die Berechnung der Ionenstärke, von dem sehr niedrigen Wert des reinen Wassers ausgehend.

- Option 78: "pHs (Cc)/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>"

Berechnet den Sättigungsindex in Bezug auf Calcit bei Zusatz oder Entzug von Kohlensäure, d.h. CO<sub>2</sub>. Die Prüfbedingung ist  $[tCa] > 0$ . Mit dem Abwasser-Beispiel erhält man die folgende Ausgabe:

```

WASA2T      Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 14:58:28
              Option..: 7/Sat_pH              78: Sat8              pHs(Cc) /H2CO3

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Re.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                        ohne Nitrifikation

>----- pHs(Cc) /H2CO3 fertig fuer: Zusatz/Entzug H2CO3
Temp. ....: 15.0
Ios(o. Zusatz) mol/l: .011114
Ios(m. Zusatz) mol/l: .011063
pHs ....: 7.8130
pHs - pH(ber) ....: .2482
dSI/dpH ....: .9287
[Zusatz] .....mol/l: -.000164
d[Zus]/dSI ....mol/l: -.000621
Re.-Zeit .....: 16.56

```

Bei dieser Berechnung läßt sich nicht ausschließen, daß der Sättigungszustand nicht erreicht werden kann, obwohl die Prüfbedingung erfüllt ist. Deswegen wird die Iteration nach jeweils 50 Schritten unterbrochen und abgefragt, ob das Verfahren fortgeführt werden soll.

- Option 79: "pH + tCO<sub>3</sub>/PCO<sub>2</sub>"

Diese Option befaßt sich nicht mit dem Calcit-Gleichgewicht, sondern dem Gleichgewicht mit einer CO<sub>2</sub>-haltigen Gasatmosphäre. Berechnet wird der Gleichgewichts-pH für einen einzugebenden CO<sub>2</sub>-Partialdruck sowie die aufgenommene bzw. abgegebene CO<sub>2</sub>-Stoffmenge bezogen auf 1 Liter Lösung. Mit dem Abwasser-Beispiel und bei Eingeben von "1" und Drücken der RETURN-Taste nach der Eingabeaufforderung erhält man folgende Ausgabe:

```

WASA2T      Gl.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 15:01:14
              Option..: 7/Sat_pH              79: Sat9              pH+tCO3 /PCO2

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Re.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                        ohne Nitrifikation

>----- fertig fuer pH + tCO3 fuer: PCO2 in bar = 1
Temp. ....: 15.0
Ios(o. Zusatz) mol/l: .011114
Ios(m. Zusatz) mol/l: .011297
pHs ....: 5.2853
pHs - pH(ber) ....: -2.2796
dSI/dpH ....: -1.0052
[Zusatz] .....mol/l: .045406
d[Zus]/dSI ....mol/l: .083553
Re.-Zeit .....: 35.54

```

### 4.13 Hauptmenü-Option 8: "Titration"

Diese Option ermöglicht die Berechnung von "Titrationen", d.h. entweder den pH für die Zugabe von HCl oder NaOH oder den Reagenzverbrauch für einen einzugebenden End-pH. Sämtliche Rechnungen werden im Rechen-File durchgeführt, eine Veränderung des Datenbestandes im Wasser-File erfolgt nicht.

Nach Ausführen der Option mit geladenem Abwasser-Beispiel erscheint folgende Bildschirmausgabe:

```

WASA2T      G1.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 15:06:30
              Option...: 8/Titration          8*: Eingang          Wasser-Titr.

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                      ohne Nitrifikation

Titrationen-Anfang Re. mit Kompl.  Ws.-File/Beispiele
Temp. Grd Celsius ...: 15.0
Ionenstaerke ..mol/l: .011114      Ios aus Cr(*)
m..... ..mol/l: .002250      m: m(stark)
{tCO3}.....mol/l: .003500      tCO3: Abw.Bsp
{tPO4}.....mol/l: .000500      tPO4: Abw.Bsp
{tNH3}.....mol/l: .002000      tNH3: Abw.Bsp
pH(Anfang). ....: 7.5648
Titrant ist .....: undef.
Titrantmenge mol/l ..: 0.000000

WASA2T      8/Titration      wartend, Forts. mit Soft Key
  
```

Ausg. PRT/CRT	Sort: WsF->ReF	neue Temp.	neue Ionenst.	Ende Titration
Titration-Anfang	Input 'dX'	Schritt m. dX	Tit.Start/Stop	Titration bis pH

Die Ausgaberegion enthält neben der Datenidentifikation eine Reihe von Größen für den Titrationsanfang, und zwar für die Daten des Wasser-File. Diese sind aber jetzt in das Rechenfile kopiert. Titrant und Titrantmenge sind noch undefiniert bzw. null.

Das sekundäre Soft-Key-Menü enthält die bereits besprochenen Optionen 80: "Ausg. PRT/CRT" (s. 4.7-Option 90), 81: "Sort: WsF->ReF" (s. 4.10-Option 61), 82: "neue Temp." (s. 4.10 Option 62) und 83: "neue Ionenst." (s. 4.10-Option 63). Mit Option 84: "Ende Titration" kehrt man in das Hauptmenü zurück. Der Inhalt des Rechen-Files bleibt erhalten und kann mittels "Daten-Ausgabe" betrachtet bzw. ausgedruckt werden.

## - Option 85: " Titr.-Anfang"

Liefert die Daten des Titrationsanfanges, wie zuvor besprochen. Im Unterschied dazu wird aber der pH für die aktuelle Temperatur und Ionenstärke berechnet, also gegebenenfalls für die in Option 81 oder 82 veränderten Werte. Die Gesamtkonzentrationen sind jedoch stets die des Wasser-File. Die Titrantidentifikation zeigt den aktuellen Stand, also entweder "undefiniert" oder das Resultat von Option 86 (s.u.). Die Titrantmenge ist in jedem Fall null, entsprechend dem Titrations-Anfang.

## - Option 86: " Input dx"

Nach Betätigen dieser Option (Soft-Key 6) wird zunächst die bisherige Definition der Titranten - HCl oder NaOH - und das bisherige Titrationsinkrement angezeigt sowie eine Eingabeaufforderung in die Display-Zeile geschrieben. Einzugeben ist die Titrant-Identifikation 1 HCl oder 2 NaOH und, getrennt davon durch ein Komma, das Titrantinkrement in mol/l. Nach Drücken der RETURN-Taste wird der neue Status auf dem Bildschirm angezeigt oder es erscheint eine Fehlernachricht, wenn die Eingabe nicht in den zulässigen Bereich fällt. Dann werden Titrant-Definition und Titrant-Inkrement nicht verändert. Ein Fehler wird z.B. angezeigt, wenn die Titrantidentifikation nicht 1 oder 2 ist.

Die durch Ausführen dieser Option unmittelbar nach Eintritt in das Sekundär-Menü und Eingeben von 1,0·0001 erzeugte Ausgabe ist:

>---- Eingabe des Titrant-Inkrementes	
bisher	
Titrant ist .....	undef.
Titrantmenge mol/l .:	0.000000
neu	
Titrant ist .....	HCl
Titrantmenge mol/l .:	.000100

Dabei wird der Bildschirm vorher nicht gelöscht, sondern einfach in die nächsten Zeilen der Ausgaberegion geschrieben.

Die durch die Titration eventuell eintretende Verdünnung wird nicht berücksichtigt.

- Option 87: "Schritt m. dx"

Berechnet den pH für den Zusatz eines Titrantinkrementes dx. Jedes Drücken von Soft-Key 7 bewirkt die Berechnung für ein weiteres Inkrement von "dx" und die Angabe des neuen pH.

Mit dem Abwasser-Beispiel, Einstellen der Temperatur auf 25 °C und zweimaligem Betätigen von Soft-Key 7 zeigt den Bildschirm:

Titration-Anfang	Re. mit Kompl.	Re.-File/Beispiele
Temp. Grd Celsius ..:	25.0	
Ionenstaerke ..mol/l:	.011030	los aus Cr(*)
m..... ..mol/l:	.002250	m: m(stark)
{tCO3}.....mol/l:	.003500	tCO3: Abw.Bsp
{tPO4}.....mol/l:	.000500	tPO4: Abw.Bsp
{tNH3}.....mol/l:	.002000	tNH3: Abw.Bsp
pH(Anfang).....:	7.4843	
Inkrement-Nummer....:	1	
Titrant ist .....	HCl	
Titrantmenge mol/l ..:	.000100	
pH(neu) .....	7.3668	
Ios(neu).....:	.011113	
Inkrement-Nummer....:	2	
Titrant ist .....	HCl	
Titrantmenge mol/l ..:	.000200	
pH(neu) .....	7.2641	
Ios(neu).....:	.011131	

Nach jedem Schritt werden die "Wassereigenschaften" (nicht die Sättigungs-pH !), sowie die Species-Konzentrationen berechnet, jedoch nicht ausgegeben. Sie sind mit der Option "Daten-Ausgabe" zugänglich.

- Option 88: "Tit. Start/Stop"

Berechnet fortlaufend den pH für jeweils ein weiteres dx-Inkrement, bis die Aktion durch nochmaliges Drücken des Soft-Key gestoppt wird. Für jedes Inkrement wird die bei Option 87 gezeigte Information ausgegeben.

Option 88 beginnt jeweils bei dem gerade vorliegenden Stand der Titration. Man kann stoppen, die Inkrementart und -größe verändern und danach weiter "titrieren".

- Option 89: "Titr. bis pH"

Mit dieser Option wird die zum Erreichen eines eingegebenen pH erforderliche Titrantmenge berechnet.

Der Rechner gibt zunächst den "Titrationsanfang" aus und fragt dann nach dem pH. Mit dem Abwasser-Beispiel der auf 25 °C veränderten Temperatur und nach Eingabe von (pH) 4,3 erhält man folgende Ausgabe:

```

WASA2T   G1.Konät: WTL-Prog 10/10/85   Ausgabe vom 19 Feb 1986 15:21:05
          Option..: B/Titration         89: Tit9           Titr.-Verb.f.pH

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Re.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                      ohne Nitrifikation

Titrations-Anfang Re. mit Kompl.   Re.-File/Beispiele
Temp. Grd Celsius ..: 25.0
Ionenstaerke ..mol/l: .011090     Ios aus Cr(*)
m..... ..mol/l: .002250         m: m(stark)
t(CO3).....mol/l: .003500         tCO3: Abw.Bsp
t(P04).....mol/l: .000500         tP04: Abw.Bsp
t(NH3).....mol/l: .002000         tNH3: Abw.Bsp
pH(Anfang). ....: 7.4843

Ber. Titrant-Zugabe fuer eingegebenen End-pH

Inkrement-Nummer....: 1
Titrant Ist .....: HCl
Titrantmenge mol/l ..: .003772
pH(neu) .....: 4.3000
Ios(neu).....: .011388

```

Neben dem pH werden auch einige der "Wassereigenschaften" und die Specieskonzentrationen berechnet und sind über die Option "Daten-Ausgabe" zugänglich.

#### 4.14 Hauptmenü-Option 5: "Gesamt-Berech."

Diese Hauptmenü-Option ermöglicht die wasserchemische Vollauswertung einer "Wasseranalyse" mit einem Tastendruck. Nach Aufrufen der Option erscheint auf dem Bildschirm (Abwasserbeispiel) die Datenidentifikation des Wasser-File und das sekundäre Soft-Key-Menü:

```

WASA2T      61.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 15:29:02
            Option..: 5/Ges_Ber           S*: Eingang      Gesamt-Auswert.

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                    ohne Nitrifikation

>----- Gesamtauswertung Wasser-Filedaten

=> WASA2T  5/Ges_Ber      wartend, Forts. mit Soft Key <==

```

Wahl PRT/CRT				Ende Ges.-Ber.
Start				Ausg. Resultat

Option 50: "Wahl PRT/CRT" schaltet Druckerausgabe ein und aus, Option 54: "Ende Ges.-Ber." fährt in das Haupt-Menü zurück. Die im Rechen-File anfänglich enthaltenen Daten werden zwischengespeichert und beim Verlassen des Sekundär-Menüs "wiedergewonnen", d.h. sie bleiben erhalten.

- Option 55: "Start"

Soft-Key 5 bewirkt die Berechnung der folgenden Größen:

- a)  $[tCO_3]$  und m
- b) Sättigungs-pH in Bezug auf Calcit für NaOH/HCl-Zugabe
- c) Sättigungs-pH in Bezug auf Calcit für Zugabe von CaO
- d) Sättigungs-pH in Bezug auf Calcit für Zugabe/Entzug von  $CaCO_3$
- e) Sättigungs-pH in Bezug auf Calcit für Zugabe/Entzug von  $H_2CO_3$

Zunächst wird der Bildschirm gelöscht und die Datenidentifikation ausgegeben. Während der Berechnung nach (a) erscheinen auf dem Bildschirm eine Reihe von Informationen über den Ablauf der tX + m-Berechnung (Abwasserbeispiel):

```

>----- Gesamtauswertung Wasser-Filedaten

>===== Loop fuer Ladungsausgleich =      0
>----- Loop fuer tC+m aus Titr. . =      1
  pH(ber) des Wassers :      7.5691
  Zeit tX+m-Loop .....:      4.0
>----- Loop fuer tC+m aus Titr. . =      2
  pH(ber) des Wassers :      7.5649
  Zeit tX+m-Loop .....:      9.1
>----- Loop fuer tC+m aus Titr. . =      3
  pH(ber) des Wassers :      7.5648
  Zeit tX+m-Loop .....:     14.8

  Ges.-Rechenzeit ....:     27.9
  
```

Danach wird der Bildschirm nochmals gelöscht und dann die bei Option 65 (4.10) beschriebene Ausgabe erzeugt. Gleichzeitig ertönt ein Tonsignal.

Danach werden nacheinander die Berechnungen nach b) bis c) ausgeführt und jeweils nach Abschluß ein Tonsignal erzeugt sowie eine Resultatzeile ausgegeben. Nach Ende dieser Operation sollte beim Abwasser-Beispiel der Bildschirm folgendes zeigen:

```

WASA2T      61.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 15:34:33
Option..: 5/6es_Ber      51: 6es51      tC+m aus Titr.

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Re.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Datei-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                        ohne Nitrifikation

Temp. Grd Celsius ..: 15.0
Ionenstaerke ..mol/l: .011114      Ios aus Cr(*)
pH fuer m u. tX ....: 7.5648
m .....mol/l: .002250      m: aus T1/tC
tCO3 .....mol/l: .003500      tCO3: a. Tit.
tPO4 .....mol/l: .000500      tPO4: Abw.Bsp
tNH3 .....mol/l: .002000      tNH3: Abw.Bsp
LB(+)-Ion .....mol/l: 0.000000
LB(-)-Ion .....mol/l: 0.000000
pHs(Cc)/HX,MOH ....: 7.7938
pHs(Cc) /CaO .....: 7.7657
pHs(Cc) /CaCO3 ....: 7.735
pHs(Cc) /H2CO3 ....: 7.813
  
```

Das Wasser-Datenfile enthält nunmehr das neue m und [tCO<sub>3</sub>]; ferner wurden die "abgeleiteten" Eigenschaften eingesetzt.

Wenn die Ausgabe auf dem Drucker eingeschaltet war, erscheint die Bildschirmausgabe auch auf dem Drucker.

- Option 59: "Ausg. Resultat"

Diese Option liefert untereinander die bei Option 95 und Option 97 beschriebenen Informationen, d.h. Datenidentifikation, Wassereigenschaften, Konstituenten-Gesamtkonzentrationen und Titrationsdaten für das Wasser-File.

Für die beiden Wasserbeispiele ist diese Ausgabe:

```

WASA2T      61.Konst: WTL-Prog 10/10/85      Ausgabe vom 19 Feb 1986 15:45:31
Option.: 5/Ges_Ber      55: Ges55      pHs(Cc) /H2CO3

Daten-Dateiname ....: Abwasser / Ws.-File/Beispiele / Re. mit Kompl.
Daten-Kommentar ....: Mittelwerte aus 10 Kläranlagen mit und
                        ohne Nitrifikation

Ausgabe E: Wasser-Eigenschaften fuer pHb (99 = undefiniert)
m: aus Ti/tC      tCO3: a. Tit.      tPO4: Abw.Bsp tNH3: Abw.Bsp Ios aus Cr(*)
Temp.....: 15.0000000      Tds ..g/l:      .4830000      pH(Eing.):      7.5648419
pH(ber)...: 7.5648419      IOS(Eing):      .0111138      IOS(ber)...:   .0111138
LF25 mS/m: 70.0000000      m ..mol/l:      .0022500      dm/dpH ..:    .0007336
SI(Calcit) -.2322683      SI(Gips)..:    -1.8635348      SI(CO2)...:   1.1640369
pHs/Cl/Na: 7.7937759      dC(Cl/Na):     .0001484      pHs/Ca0...:  7.7656513
pHs/CaCO3: 7.7350497      pHs/H2CO3:     7.8130111      IqIPCacCO3: -8.6573795

Konst.-Gesamtkonz. in mol/l
CO3.....: .0035000      SO4.....:     .0010000      Cl.....:     .0025000
NO3.....: .0005000      Na+K.....:    .0042500      Ca.....:     .0010000
Mg.....: .0005000      PO4.....:     .0005000      NH3.....:    .0020000
B(OH)4 ...: .0002000      (LB-)-Ion:    0.0000000      (LB+)-Ion:    0.0000000

Titrationdaten:
Titr.-No.  Titr.Temp.  Titr.-pH   KS mol/l   KB mol/l   IOS mol/l
Titr.  1      25.000      4.300      .003772    0.000000   .011366
Titr.  2      25.000      8.200      0.000000   .000494    .011292

```

## 5. Prüfung der Richtigkeit der Berechnungen mit WASA2T

- 5.1 Vorbemerkung
- 5.2 Wasserchemische Genauigkeitsanforderungen
- 5.3 Fehlerquellen in Rechenprogrammen
- 5.4 Übereinstimmung der Rechenergebnisse von WASA2T und von anderen Rechenprogrammen
- 5.5 Der pH der Standard-Puffer
- 5.6 Die Löslichkeit von Gips
- 5.7 Der pH einer Lösung von  $\text{NaHCO}_3$  nach Zutitrieren von  $\text{CaCl}_2$
- 5.8 Gemessener und berechneter pH künstlicher Wässer
- 5.9 Resümee

## 5.1 Vorbemerkung

Der Benutzer eines Rechenprogrammes geht in der Regel davon aus, daß die Rechenergebnisse richtig sind und kontrolliert dies selten. Mäßige Abweichungen zwischen Experiment und Rechenergebnis werden fast nie hinterfragt, weil man entweder der eigenen Resultate nicht so ganz sicher ist oder sowieso kein Zutrauen zu Programmen hat. Umso wichtiger ist es, daß bei der Beschreibung von Rechenprogrammen deren Richtigkeit und Genauigkeit diskutiert wird.

Nachstehend werden vier Gesichtspunkte der Richtigkeitsprüfung behandelt: die erforderliche Genauigkeit wasserchemischer Analysenergebnisse, die internen Fehlerquellen von wasserchemischen Rechenprogrammen, die Übereinstimmung von WASA2T mit anderen Rechenprogrammen und der Vergleich von WASA2T-Rechenergebnissen mit "Experimenten".

Bei dem letzten Punkt muß beachtet werden, daß die ermittelten Differenzen die Summe der "Fehler" von Berechnung und Experiment sind.

Die nachstehend vorgestellten Ergebnisse der Richtigkeitsprüfung sind das Endresultat einer Programmentwicklung mit begleitender Richtigkeitsanalyse. Dabei wurde insbesondere der "Datensatz" sukzessive modifiziert, wobei die "Verbesserungen" in der Hinzunahme weiterer Species (z.B. des  $\text{Ca}(\text{OH})$ -Komplexes), der Wahl neuerer Daten für Bildungskonstanten und eines neuen Satzes von ion-size-Parametern bestand. In keinem Fall wurden jedoch Konstanten an Meßergebnisse angepasst. Damit ließe sich zwar die Übereinstimmung für ein bestimmtes Experiment verbessern, aber die allgemeine Gültigkeit würde nicht verbessert, sondern eher verschlechtert.

## 5.2 Wasserchemische Genauigkeitsanforderungen

Für quantitative chemische Analysen von Hauptbestandteilen fordert man in der Regel eine Genauigkeit und Richtigkeit von mindestens  $\pm 1\%$ . Viele moderne instrumentelle Verfahren, z.B. die Atomabsorption, erreichen das nicht, 2 % Standardabweichung sind da schon ein gutes Ergebnis. Bei der Umrechnung von Analysendaten mittels eines Rechenprogrammes darf dieses natürlich nicht schon allein den Toleranzbereich des Fehlers ausfüllen, es sollte "genauer" arbeiten.

### - Die pH-Messung als Genauigkeitskriterium

In der Wasserchemie und -technologie spielt der pH-Wert eine entscheidende Rolle, er geht entweder als analytisch ermittelte Größe in die Rechnung ein oder ist das Ziel der Rechnung. Er spielt auch eine maßgebliche Rolle bei der Ermittlung der in den Rechenprogrammen verwendeten "Konstanten". Die mögliche pH-Messgenauigkeit ist also eine Basis für die Richtigkeitsanforderungen an ein Rechenprogramm.

1 % Fehler bedeutet eine Unsicherheit des pH von  $\Delta\text{pH} = \pm 0,004$ . Das ist aber nur mit sehr großem Aufwand und auch dann nicht immer experimentell erreichbar. Selbst für die Standardpuffer nach DIN 19266 wird die "Unsicherheit" des pH mit  $\pm 0,005$  angegeben. Das gilt für Meßketten "ohne Überführung". Bei der meistens verwendeten Meßanordnung "Glaselektrode/Lösung/Vergleichselektrode in KCl" soll nach DIN 19266 die Unsicherheit  $\Delta\text{pH} = 0,012$  bis  $0,018$  betragen. Hauptursache der Unsicherheit ist das an der Grenzfläche Meßlösung/Vergleichselektroden-elektrolyt (üblicherweise KCl) auftretende Diffusionspotential. Dieses verursacht nach Bates et al./44/ innerhalb der Serie der Standardpuffer eine "Unbestimmtheit" von  $\Delta\text{pH} = 0,01$ . Sisterton und Wurfel /45/ geben den praktischen diffusionspotentialbedingten Fehler für Zweistab-pH-Meßketten mit  $\Delta\text{pH} = 0,02$  an.

Bei der üblichen, auf einer Eichung der Meßkette mit Standardpuffern basierenden Vorgehensweise, darf man also eine absolute Richtigkeit von höchstens  $|\Delta \text{pH}| = 0,02$  erwarten. Beim Vergleich von Lösungen, die sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig unterscheiden, z.B. bei einer Titration, kann die relative Genauigkeit weit besser sein. z.B.  $|\Delta \text{pH}| = 0,005$ . Es ist daher nicht sinnlos, in solchen Fällen den pH auf drei Nachkommastellen abzulesen. Im Routinebetrieb eines "Wasserlabors" wird man mit einer Unsicherheit von  $|\Delta \text{pH}| = 0,05$  rechnen müssen, beim Vergleich verschiedener Wasserproben braucht aber auch hier die relative Unsicherheit nicht größer als 0,02 zu sein. Der reinen Überwachungsmessung, z.B. in einem Abwasserstrom, wird man nicht mehr Richtigkeit als 0,1 - 0,2 pH-Einheiten abverlangen können.

- Der Sättigungsindex als Genauigkeitskriterium

Ein wesentliches Ziel der wasserchemischen Berechnung ist die Ermittlung der Bedingungen, unter denen das Wasser mit Calcit, Gips oder Luft im Gleichgewicht ist. Maßzahl dafür ist der Sättigungsindex "SI". Dieser sollte auf mindestens  $\pm 0,1$  Einheiten richtig eingehalten und deswegen mindestens auf  $\pm 0,05$  Einheiten genau ermittelt werden. Da der Differentialquotient  $d\text{SI}/d\text{pH}$  bei "normalen Wässern" etwa 1 ist, bedeutet das eine pH-Richtigkeit von wenigstens  $|\Delta \text{pH}| = 0,05$ .

- Anforderungen an das Rechenprogramm

Aus den beiden vorstehenden Betrachtungen wird der Schluß gezogen, daß Messung und Rechnung in dem durch WASA2T abgedeckten Aufgabenbereich auf mindestens  $|\Delta \text{pH}| = 0,05$  übereinstimmen sollten. Teilt man diesen Spielraum auf Messung und Rechnung etwa gleich auf, so muß das Rechenprogramm im Fall des pH diesen etwa auf  $|\Delta \text{pH}| = 0,02$  "richtig" berechnen.

Das gilt für "normal gute" Laboratoriumsanalysen mit dem Ziel, "Wassereigenschaften" zu ermitteln. Experimente, mit denen "Konstanten" ermittelt werden sollen, müssen eine bessere Übereinstimmung mit der Rechnung zeigen, wenn bei diesen Anwendungen die o.g. Anforderungen einhaltbar sein sollen.

### 5.3 Fehlerquellen in Rechenprogrammen

Rechner haben zwar nur eine begrenzte numerische Genauigkeit, aber das ist fast nie die Ursache eines falschen Rechenergebnisses. Rechenprogramme können aber aus verschiedenen anderen Ursachen "falsche" Resultate liefern, z.B.:

- a) Programmfehler
- b) Iterationsfehler
- c) Algorithmenfehler
- d) falsche Konstanten
- e) falsche Eingabedaten

- Programm- und Iterationsfehler

Zu den Programmierfehlern läßt sich kaum etwas Allgemeingültiges sagen, außer daß sie häufiger sind als man denkt und oft lange unentdeckt bleiben.

Iterationsfehler entstehen in der Regel dadurch, daß eine Iteration programmiert abgebrochen wird, bevor der "Wert" mit der erforderlichen Genauigkeit erreicht ist. Das eigentliche Problem ist dann die Wahl des Abbruchkriteriums. Dessen Größe ist oft direkt proportional zur Genauigkeit des pH oder von berechneten Konzentrationen. Da der Iterationsfehler am leichtesten zu beherrschen ist, wird man von ihm verlangen müssen, daß er praktisch nicht ( $< 1\%$ ) zum Gesamtfehler beiträgt. Das bedeutet, wenn man das mögliche Vorkommen mehrerer Iterationen berücksichtigt,  $\Delta\text{pH}/\text{pH} < 0,001$  bzw. die Berechnung der Konzentrationen auf  $\Delta c/c < 0,0001$ .

Es sei noch angemerkt, daß dies als Abbruchgrenze leicht zu programmieren ist und allenfalls zu Lasten der Rechenzeit geht - es gibt aber leider keine Möglichkeit, sicherzustellen, daß die Iteration unter allen Umständen auch konvergent ist (wenn die Iteration überhaupt konvergiert).

### - Algorithmenfehler

Als Algorithmenfehler wird hier der Fehler bezeichnet, der dadurch entsteht, weil die programmierten "Formeln" mit den Naturgesetzen nur näherungsweise übereinstimmen, und das von Fall zu Fall verschieden gut.

Ein typisches Beispiel ist die Gleichung zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten. Die in WASA2T einprogrammierte Debye-Hückelgleichung und die verwendeten Ion-size Parameter liefern für einfache Salze bis zur Ionenstärke 0,2

im Mittel den Aktivitätskoeffizienten auf  $\pm 0,2 \%$  genau (!) - aber das gilt keinesfalls für den Aktivitätskoeffizient von Salzmischungen.

Khool et al. /47/ haben für HCl/CaCl<sub>2</sub>- Mischungen der Gesamtionenstärke 0,1 eine Variation des mittleren Aktivitätskoeffizienten des HCl von 0,795 bei 100 % Ionenstärkeanteil bis 0,786 bei 10 % Ionenstärkeanteil festgestellt, das sind 1,1 %. Bei Gesamtionenstärke 0,5 waren es bereits 5,2 %. Wenn auch das Beispiel HCl + CaCl<sub>2</sub> sehr ungünstige Verhältnisse repräsentiert, so muß man doch feststellen, daß der durch die Aktivitätskoeffizienten bedingte Fehler im Anwendungsbereich von WASA2T 1 % ausmachen kann.

### - Gleichgewichtskonstanten

Der berechnete pH hängt am stärksten von Dissoziationskonstanten ab, diese müssen so genau sein wie die Anforderung an den pH ist. 1 % Fehler bedeutet ein  $|\Delta\text{pH}|$  von 0,004 und die zahlenmäßig gleiche Forderung an die "pK". Die Standardabweichung der in WASA2T einprogrammierten Dissoziationskonstanten liegt nach Angabe der betreffenden Autoren bei  $|\Delta\text{pK}| \leq 0,01$ , was eine Unsicherheit der Rechenergebnisse von nicht über  $\pm 2 \%$  bedeutet.

Die Komplexbildungskonstanten sind nicht so gut, ihr Einfluß auf die wesentlichen Rechenergebnisse (pH usw) ist aber auch nicht so groß wie der von den Säure-Dissoziationskonstanten. Eine Veränderung von 1g B (CaCO<sub>3</sub>)

um 0,1 z.B. verändert den berechneten pH des Abwasserbeispiels nur um ca 0,002 Einheiten.

#### 5.4 Übereinstimmung der Rechenergebnisse von WASA2T und von anderen Rechenprogrammen

##### - Literaturlausgaben zur Richtigkeitsprüfung

Eine der sehr wenigen Arbeiten, die sich mit diesem Problem befassen, stammt von einer Gruppe von 19 amerikanischen Autoren, die bekannte gewässerchemische Rechenmodelle entwickelt und miteinander verglichen haben (u.a. EQUIL, GEOCHEM, IONPAIR, MINEQL, REDEQELZ, SOLMNEC, WATEQ). Der erstgenannte Autor dieser Arbeit ist D.K. Nordstrom /43/. Der Vergleich bestand in der Berechnung von zwei Wasseranalysen (Flußwasser und Meerwasser), für welche der pH und die Konstituenten-Gesamtkonzentration vorgegeben waren. Es ergab sich "both remarkable agreement and disagreement", wobei die Ergebnisse bei den "Hauptkonstituenten", d.h. den in WASA2T berücksichtigten Ionen, im allgemeinen gut übereinstimmten. Allerdings wird eben nur die Übereinstimmung zwischen den Programmen und nicht die mit Experimenten überprüft.

##### - Vergleich am Beispiel des river water test case von Nordstrom et al./43/

Die Gesamtkonzentrationen des "river water test case", soweit sie in WASA2T implementiert sind, zeigt Tabelle 5.4-1. Dabei wurden Cl, Br und F sowie Na und K zusammengefaßt.

Die vergleichbaren Rechenergebnisse sind in Tabelle 5.4-2 zusammengestellt, und zwar für WASA2T sowie vier der von Nordstrom diskutierten Rechenprogramme.

Tabelle 5.4-1

Daten des River water test case zum Programmvergleich	
pH	8,01
DOC mg/l	2,5
Temp °C	9,5
in mmol/l	
alkalinity	1,232
Na + K	0,558
Ca	0,305
Mg	0,304
Cl+Br+F	0,285
SO <sub>4</sub>	0,082
NO <sub>3</sub>	0,014
NH <sub>4</sub>	0,008
B(OH) <sub>3</sub>	0,005

Tabelle 5.4-2

Vergleich der Rechenergebnisse verschiedener Programme für den "river water test case"					
Specie	WASA2T	WATEQ 2	EQ 3	EQUIL	SOLMNEC
a) mmol/l	2,44	2,41	2,39	2,38	2,40
Ionenstärke t CO <sub>3</sub>	1,221	1,222	1,216	1,211	1,220
b) -lg/(Konz/M)					
OH <sup>-</sup>	6,521	6,501	6,518	6,966 ?	6,525
HCO <sub>3</sub>	2,933	2,917	2,920	2,924	2,918
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5,349	5,333	5,346	5,164	5,328
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	5,104	5,106	-	5,098	5,105
B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,673	6,711	-	6,570	6,726
-----					
CAHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	5,594	5,723	5,342	5,288	5,518
CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	5,723	6,001	5,933	5,618	5,959
CASO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	5,571	5,578	5,578	5,537	55,45
MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	6,762	5,756	5,750	5,586	5,726

Der river water test case gibt die "alkalinity" an, d.h. den Säureverbrauch bis pH 4,3, woraus zunächst die Gesamtkonzentration  $[\text{tCO}_3^-]$  zu berechnen ist. WASA2T liefert 1,211 mmol/l und  $m = 1,182$  mmol/l. Die Ionenbilanz des Beispiels "stimmt nicht", was WASA2T durch Einsetzen der Konzentration 0,129 mmol/l für das (LB-)-ion kompensiert. Die vier Vergleichsprogramme ergeben für  $[\text{tCO}_3^-]$   $1,217 \pm 0,005$  mmol/l, was mit dem WASA2T-Wert 1,211 mmol/l recht gut übereinstimmt (0,5 % Differenz).

Ähnlich gute Übereinstimmung besteht bei den Konzentrationen der nicht-komplexen Species OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Mit Ausnahme des vermutlichen Druckfehlers bei der OH<sup>-</sup> - Konzentration von EQUIL ist die Standardabweichung für die Werte aller Programme kleiner als  $\Delta \lg C = 0,01$ . Bei EQUIL ist der Unterschied mit  $\Delta \lg C \leq 0,1$  merklich größer.

Das WASA2T-Resultat ist fast gleich dem Mittelwert der anderen Programme.

Bei den Komplexen ist das Bild für die Carbonatkomplexe und die Sulfatkomplexe verschieden. Letztere werden von den Programmen auf  $\Delta \lg C = \pm 0,02$  gleich berechnet (Ausnahme:  $\text{MgSO}_4^0$  bei EQUIL). Bei den Carbonatkomplexen beträgt der Unterschied bis zu  $\Delta \lg C \approx 0,3$ ! Eine genauere Betrachtung zeigt, daß die Programme das Ausmaß der Carbonatkomplexbildung sehr verschieden berechnen, z.B. beim Ca zwischen 1 und 3 %. Die Ursache liegt in den verwendeten Bildungskonstanten und nicht in der numerischen Berechnung. Die von WASA2T berechneten Konzentrationen liegen ungefähr in der Mitte der von den anderen Programmen berechneten.

Insgesamt gesehen stimmen die Rechenergebnisse aller hier betrachteten Rechenprogramme vernünftig überein bis auf den Fall der Carbonatkomplexe. Diese müssen also speziell überprüft werden.

### 5.5 Der pH der Standard-Puffer

Der pH der Standardpuffer nach DIN 19266 ist mit der höchsten experimentell möglichen Genauigkeit ermittelt worden ( $\Delta \text{pH} \approx 0,002$ ), und gleichzeitig ist deren Zusammensetzung sehr genau angebbbar. Deswegen und weil die Ionenstärke mit ca. 0,1 mol/l schon recht hoch ist, bildet die Berechnung des pH der Standardpuffer aus der Zusammensetzung einen sehr geeigneten und strengen Test für die Richtigkeit der Ergebnisse eines Rechenprogrammes, vor allem soweit die Dissoziationskonstanten und Aktivitätskoeffizienten darauf Einfluß haben.

Die Berechnung wurde mit WASA2T für alle Standardpuffer ausgeführt, deren Konstituenten im Datensatz des Programmes enthalten sind. Die Soll-Werte, d.h. die "experimentellen Werte" stammen aus DIN 19266. Wie Tabelle 5.5-1 zeigt, besteht für 25 °C eine geradezu erstaunliche Übereinstimmung zwischen Soll und Berechnung.

Tabelle 5.5-1 Sollwerte und berechnete Werte des pH der Standardpuffer bei 25 °C.

Sollwerte und berechnete Werte der pH der Standardziffern bei 25 °C				
Puffer (25 °C)	pH(soll)	pH(ber.)	$ \Delta \text{pH} $	
D Phosphat "D" 0,025M $\text{KH}_2\text{PO}_4$ + 0,025M $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,865	6,869	0,004	
E Phosphat "E" 0,008695M $\text{KH}_2\text{PO}_4$ + 0,03043M $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	7,413	7,413	0	
F Borax 0,019942M $\text{H}_3\text{BO}_3$ + $\text{NaB}(\text{OH})_4$	9,180	9,173	0,008	
I Carbonat 0,05M $\text{NaHCO}_3$ + 0,05M $\text{Na}_2\text{CO}_3$	10,012	10,013	0,001	
G Calciumhydroxid 0,02025M (gesättigt)	12,454	12,453	0,001	
0,01 M HCl, 0,09 M KCl [46] S.74	2,098	2,095	0,004	
0,01 M NaOH [44]	11,983	11,951	0,032	

Diese ist auch gegeben für den Nicht-Standardpuffer 0,01 m HCl + 0,09 M KCl. Bei 0,01 M NaOH, dessen pH Bates et al. /44/ angeben, macht der Fehler nur  $|\Delta \text{pH}| = 0,03$  aus, was auch noch recht gut ist.

Nun sind die Bildungskonstanten bei 25 °C am genauesten bekannt, weniger gut ist oft die Situation bei anderen Temperaturen. Deswegen wurde der Vergleich in 5 Grad-Abständen im Temperaturintervall 0 bis 50 ° durchgeführt. Zwei Beispiele der Resultate sind in Bild 5.5-1 dargestellt. Man erkennt daraus, daß die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung im ganzen Temperaturintervall sehr gut ist. Die maximale Differenz aller Puffer ist  $|\Delta \text{pH}| = 0,011$ . Bei höheren Temperaturen als 50 ° wird die Differenz größer, bei 90 ° beträgt sie für den Phosphatpuffer  $|\Delta \text{pH}| = 0,021$  und für den Boraxpuffer  $|\Delta \text{pH}| = 0,044$ .

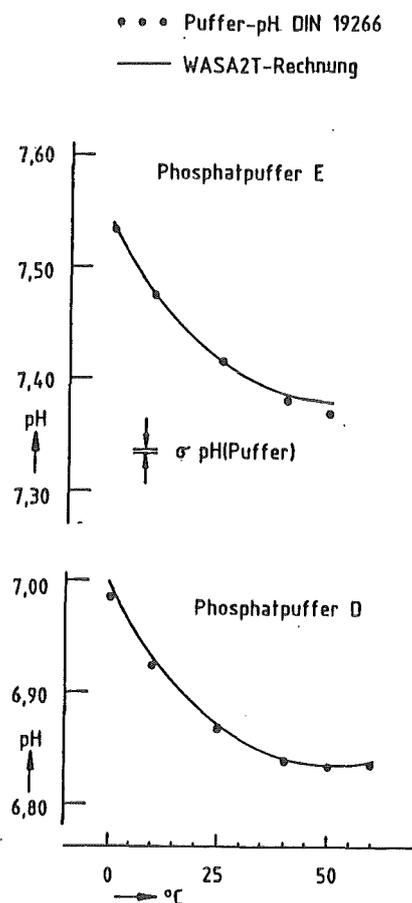


BILD 5.5.-1

Vergleich der Sollwerte und der berechneten Werte des pH der Phosphat-Standardpuffer.

## 5.6 Die Löslichkeit von Gips

Die Berechnung der Löslichkeit von Gips stellt insbesondere eine Prüfung der richtigen Berechnung der Komplexbildung von Calcium durch Sulfat dar. Sie wurde mit den besonders präzisen Meßdaten vom Yeatts + Marshall /41/ durchgeführt. Diese Autoren haben die Löslichkeit von Gips in  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_3$  - Lösungen der Ionenstärke  $0,232 \text{ mol/l}$  bei  $25^\circ\text{C}$  gemessen. Ihre Daten sind in Bild 5.6-1 zusammen mit der von WASA2T berechneten Löslichkeitskurve aufgetragen. Man kann eine recht gute Übereinstimmung von Experiment und Rechnung erkennen, die mittlere Differenz entspricht  $2,0\%$  und ist etwa gleich dem von den Autoren angegebenen Meßfehler ( $1,0-1,5\%$ ).

In das Diagramm ist auch die Löslichkeitskurve eingezeichnet, die unter Vernachlässigung der Komplexbildung errechnet wurde. Man erkennt, daß so eine viel zu geringe Löslichkeit herauskommt, der Fehler macht bis zu  $50\%$  aus. Das bedeutet, daß etwa die Hälfte des Calciums in Form des Komplexes  $\text{CaSO}_4^0$  vorliegt.

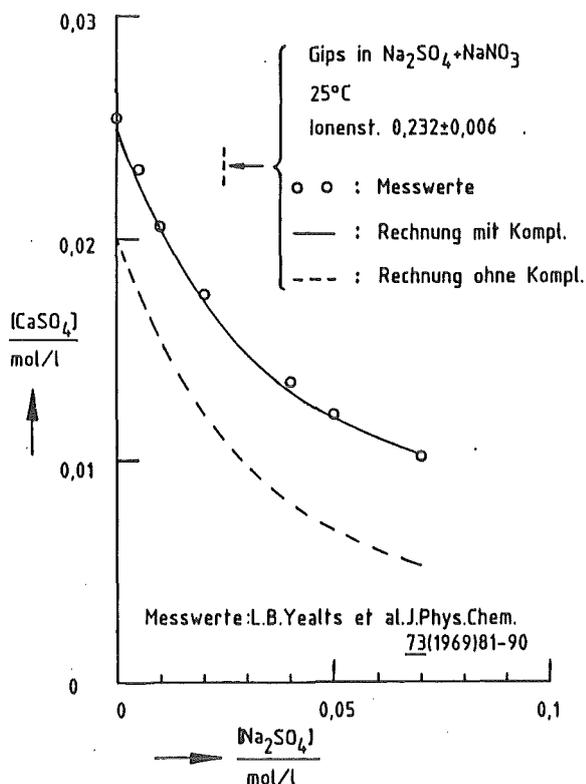


BILD 5.6-1 Berechnete und gemessene Löslichkeit von Gips bei  $25^\circ\text{C}$

### 5.7 Der pH einer Lösung von $\text{NaHCO}_3$ nach Zutitrieren von $\text{CaCl}_2$

Wenn man zu einer Lösung von  $\text{NaHCO}_3$  eine Lösung von  $\text{CaCl}_2$  zutitriert, sollte bei der Bildung von Komplexen eine pH-Erniedrigung auftreten, weil die Entstehung von  $\text{CaCO}_3$  sich wie das Ausfallen von Calcit auswirkt. Derartige Versuche hat M. Maier in seiner Diplomarbeit (Univers. Karlsruhe 1983) gemacht und die Meßresultate sind hier mit der Berechnung durch WASA2T verglichen. Es ist dies eine Prüfung darauf, wie genau die Berechnung der Carbonatkomplexbildung ist (bei den Experimenten war natürlich sichergestellt, daß nicht wirklich Calcit ausfiel).

Wie der Vergleich in Bild 5.7-1 zeigt, ist für die reine  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung der gemessene pH 0,02 Einheiten höher als der berechnete pH. Diese Abweichung liegt noch innerhalb der in 5.1 diskutierten Toleranz. Mit steigender  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration verringern sich der gemessene und der berechnete pH parallel, die Anfangsdifferenz bleibt erhalten. Somit beweist das Beispiel, daß die Berechnung den Einfluß der Carbonato-Komplexbildung richtig wiedergibt - und man kann das auch als Beweis für das Auftreten von Calcium-Carbonatkomplexen überhaupt ansehen. Diese haben offenbar in diesem Fall einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf den pH, bei 1 mmol/l Ca ist der pH der 0,002 M  $\text{NaHCO}_3$  um 0,15 niedriger als ohne Ca!

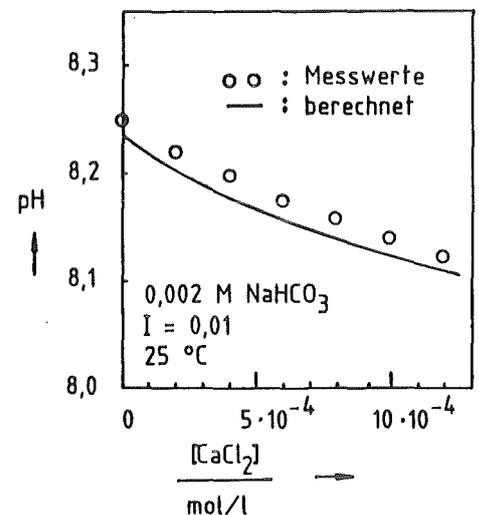


BILD 5.7-1

pH-Veränderung einer 0,002 M  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung durch Zutitrieren von  $\text{CaCl}_2$ -Lösung

## 5.8 Gemessener und berechneter pH künstlicher Wässer

P. Gorn hat in ihrer Diplomarbeit (Univers. Karlsruhe 1983) eine Reihe künstlicher Wasser auf Basis von anderweitig publizierten Analysen-Mittelwerten hergestellt und die gemessene Leitfähigkeit mit der berechneten verglichen. Sie zeigte, daß im Temperaturbereich 5 °C bis 30 °C eine Übereinstimmung von besser als 1 % besteht und konnte daraus schließen, daß die Leitfähigkeitsberechnung in diesem Rahmen genau ist. Das bedeutet, daß das berechnete Ausmaß der Komplexbildung "insgesamt" auf mindestens  $\pm 10$  % richtig ist /7/.

Der bei den Versuchen ohne besondere Absicht und deswegen nicht mit besonderem Aufwand gemessene pH wird im folgenden zur Prüfung der WASA2T-Rechenergebnisse verwendet.

Die künstlichen "Wässer" sollten hinsichtlich ihrer Ionenzusammensetzung möglichst den zugrundeliegenden natürlichen Wassern gleichen und wurden deswegen unter Verwendung einer Ca-Hydrogenkarbonatlösung und im übrigen festen Salzen hergestellt. Da sich die  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung nicht genau mit einer vorbestimmten Zusammensetzung herstellen ließ und sich zudem mit der Zeit veränderte, konnte nicht in alle Fällen ein dem Natur - Beispiel gleicher pH erreicht werden. Vor jeder Herstellung eines künstlichen Wassers wurde die Lösung analysiert und die entsprechende Menge eingesetzt. Die den Rechnungen zugrundeliegenden "Analysendaten" (s.6.5) basieren mit Ausnahme des  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  auf der Einwaage. Die Resultate sind in Tabelle 5.8-1 dargestellt und lassen zusammenfassend die Aussage zu, daß Messung und Rechnung im Mittel auf

$\Delta \text{pH} \approx 0,03$  übereinstimmen. Die maximale Einzelabweichung ist  $\Delta \text{pH} = 0,07$ . Angesichts der Fehlermöglichkeiten bei der Herstellung und Analyse der Wässer wird man von dieser Differenz nur einen Teil auf "falsche Berechnung" durch das Programm zurückführen.

Tabelle 5.8-1 Gemessener und berechneter pH für "künstliche" Wässer

	"KA-Trink- wasser"	"Ruhr"	"Bodensee"	"Rhein"	
a) Gesamtkonzentration in mmol/l					
CO <sub>3</sub>	4,7962	1,5878	2,1196	2,5070	
SO <sub>4</sub>	0,6992	0,5180	0,3519	0,8120	
Cl	0,4576	0,9730	0,1468	4,7820	
NO <sub>3</sub>	0,0600	0,2666	0,0637	0,2740	
Na + K	0,3900	0,892	0,2129	4,1353	
Ca	2,5988	1,2135	1,0928	1,9979	
Mg	0,5292	0,2340	0,3004	0,4852	
NH <sub>3</sub>	-	0,0448	-	0,0493	
PO <sub>4</sub>	-	0,0132	0,0027	0,0134	
°C      b) pH bei verschiedenen Temperaturen					
5	exp	8,12	7,83	8,07	8,33
	ber	8,16	7,84	8,05	8,26
10	exp	8,04	7,76	8,01	8,26
	ber	8,00	7,79	7,99	8,19
15	exp	7,97	7,73	7,94	8,19
	ber	7,95	7,74	7,94	8,13
20	exp	7,91	7,66	7,90	8,13
	ber	7,90	7,70	7,90	8,08
25	exp	7,85	7,61	7,86	8,06
	ber	7,85	7,66	7,86	8,02
30	exp	7,80	7,57	7,79	8,00
	ber	7,81	7,63	7,82	7,97
c) pH - Differenz					
Mittel	0,02	0,03	0,01	0,05	
max.	0,06	0,06	0,03	0,07	

## 5.9 Resümee

Die "Richtigkeitsprüfungen" rechtfertigen die Aussage, daß die Berechnung des pH eines Wassers aus seiner Analyse mit WASA2T auf im Mittel  $\Delta \text{pH} \leq \pm 0,03$  "richtig" angesehen werden darf. Das trifft natürlich nur zu, wenn die Analysendaten richtig sind. Der genannte Fehlerbereich ist die Summe aus der Unsicherheit der Gleichgewichtskonstanten, der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten und der Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf diese.

Zur Illustration dessen, was dieser Unsicherheitsbereich praktisch bedeutet sei genannt, daß das einer Temperaturdifferenz von ca 2 °C oder einem Fehler des m-Wertes des Abwasser-Beispiels von 1 % entspricht.

6. Überlegungen und Vergleichsrechnungen zur  
Auswahl der Gleichgewichtskonstanten und  
Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

---

6.1 Allgemeines

6.2 Auswahl der Gleichgewichtskonstanten

6.3 Beschreibung der Temperaturabhängigkeit  
der Gleichgewichtskonstanten

6.4 Berechnung des Aktivitätskoeffizienten

6.5 Ermittlung und Auswirkung der Ionen-  
stärke eines Wassers

## 6.1 Allgemeines

Ein wesentlicher und auch sehr zeitaufwendiger Schritt bei der Entwicklung eines Rechenprogrammes für multiple Gleichgewichte ist die Auswahl der Gleichgewichtskonstanten und Vorgehensweise zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten. Dieser bestimmt entscheidend die "Richtigkeit" der Rechenergebnisse. Für die Verwendung des Programmes und das Verständnis der Rechengänge ist aber die Einfügung diesbezüglicher Erläuterungen eher hinderlich, es verlängert zumindest das "Einlesen" beträchtlich. Deswegen wurden diese hier in einem ergänzenden Kapitel dargestellt.

Die Auswahl muß vor allem dem Gesichtspunkt Rechnung tragen, daß die Berechnung selbst zur "Unsicherheit" der Resultate möglichst weniger beiträgt als die experimentellen Fehlerquellen. Die Resultate der Berechnung sollten daher einen deutlich geringeren "Fehler" haben als die Analysengenauigkeit, die in der wasserchemischen Praxis etwa  $\pm 1 \%$  beträgt. Von in der Analytik verwendeten Rechenprogrammen muß man verlangen, daß sie nicht allein schon den insgesamt tolerierbaren Fehler ausnutzen. Die Kombination von Meßwertstreuung, Konstantenungenauigkeiten und Aktivitätskoeffizientenfehlern kann zu unvorhersehbar großen Unrichtigkeiten des Endergebnisses führen. Man muß also fordern, daß der "Fehlerbetrag" der Konstanten wesentlich niedriger ist als  $1 \%$ , nämlich möglichst unter  $0,1 - 0,2 \%$ .

Alle in WASA2T verwendeten Gleichgewichtskonstanten wurden der Literatur entnommen. Dabei wurden solche Quellen bevorzugt, die 1. eine sorgfältige und dem Stand des Wissens entsprechende Extrapolation auf Ionenstärke null anwenden, 2. genügend Angaben enthalten, um die Genauigkeit beurteilen

zu können und 3. Messungen bei mehreren Temperaturen im Bereich 0 - 60 °C enthalten, um  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta C_p^\circ$  berechnen zu können.

## 6.2 Auswahl der Gleichgewichtskonstanten

Die in WASA2T einprogrammierten DATA-Statements der "Konstanten" sind in Tabelle 6.2-1 zusammengestellt. Die Daten gelten für 25 °C als Referenztemperatur. Reaktionsenthalpie und  $\Delta C_p$  wurden mittels eines Fehlerausgleichsprogrammes aus den Originaldaten der Gleichgewichtskonstanten unter Zugrundelegen der Van't-Hoff-Gleichung (s.6.3) berechnet, also nicht direkt den Originalarbeiten entnommen.

### - Ionenprodukt des Wassers

Es wurden die auf 4 Nachkommastellen angegebenen  $\lg k_w$ -Werte von Harned + Robinson /12/ ausgewählt, die auch in die "Critical Stability Constants" /48/ aufgenommen worden sind. Perrin /49/ referiert eine ganze Reihe neuerer Messungen, die sich jedoch von den Harned'schen Ergebnissen nicht signifikant unterscheiden.

### - Säuredissoziationskonstanten

Die Dissoziationskonstanten der Kohlensäure und deren Henry-Konstante entstammen der Arbeit von Plummer + Busenberg /9/ von 1982. Diese Autoren haben die "Konstanten" einer Reihe von Originalarbeiten gemeinsam ausgewertet und das Ergebnis in Form einer Potenzfunktion mit logarithmischem Glied angegeben. Damit wurden die Konstanten im Temperaturbereich 0 - 100 °C in 5 °C-Abständen berechnet und aus den so erhaltenen Daten durch Ausgleichsrechnung auf Basis der hier verwendeten Form der integrierten Van't-Hoff-Gleichung die "WTL-Konstanten"  $\lg B^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta C_p^\circ$  erhalten.

Tabelle 6.2-1 DATA-Statements des "WTL-Konstantensatzes" in WASA2T

- Anordnung:
1. Species-Nummer
  2. Species-Name
  3. Ladungszahl
  4. Ion-Size-Parameter  $\bar{a}$
  5. Koeffizient  $\beta$  der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung
  6.  $\lg B^{\circ}$  = Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten bei 25°C
  7.  $\Delta H^{\circ}$  in  $J \cdot mol^{-1}$  bei 25 °C
  8.  $\Delta C_p$  in  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$  bei 25 °C

```

15670 | DATA-Statements
15675 | L_sysb1: DATA 1,"H.....":,1,6.8,0,0,0,0
15680 | DATA 2,"OH.....":,-1,4.1,0,-13.996,56532,-197 | Harned+Robinson 1940
15685 | DATA 3,"CO3.....":,-2,4.0,0,0,0,0
15690 | DATA 4,"SO4.....":,-2,2.7,0,0,0,0
15695 | DATA 5,"Cl.....":,-1,4.5,0,0,0,0 | Bates IJPACH 36(1973)
15700 | DATA 6,"NO3.....":,-1,2.1,0,0,0,0
15705 | DATA 7,"Na+K.....":,1,5.0,0,0,0,0
15710 | DATA 8,"Ca.....":,2,5.4,0,0,0,0
15715 | DATA 9,"Mg.....":,2,6.3,0,0,0,0
15720 | DATA 10,"PO4.....":,-3,4.8,0,0,0,0
15725 | DATA 11,"NH3.....":,0,3,0,0,0,0
15730 | DATA 12,"B(OH)4 ...":,-1,4.5,0,0,0,0 | Manov JRBS 33(1944)
15735 | DATA 13,"{LB-}-Ion":,-1,4.5,0,0,0,0
15740 | DATA 14,"{LB+}-Ion":,1,5.0,0,0,0,0
15745 | DATA 15,"HCO3.....":,-1,1.1,0,10.329,-14935,289 | Plummer+Bus. 1982
15750 | DATA 16,"H2CO3.....":,0,3,0,16.685,-24184,615 | Plummer+Bus. 1982
15755 | DATA 17,"HPO4.....":,-2,3.3,0,11.967,-4376,440 | Gosh+Prasad 1980
15760 | DATA 18,"H2PO4.....":,-1,0.7,0,19.167,-8462,653 | Bates+Acree 1945
15765 | DATA 19,"H3PO4.....":,0,3,0,21.315,-770,825 | Bates JRNBS 1947
15770 | DATA 20,"NH4.....":,1,3.5,0,9.245,-52186,4 | Bates+Pinching 1950
15775 | DATA 21,"H3BO3 ...":,0,3,0,9.234,-14227,201 | Manov+DeLollis 1944
15780 | DATA 22,"CaCO3.....":,0,3,0,3.245,14504,368 | Plummer+Bus. 1982
15785 | DATA 23,"MgCO3.....":,0,3,0,2.888,13398,548 | Reardon+Langm. 1974
15790 | DATA 24,"CaHCO3...":,1,3,0,11.408,-3337,147 | Plummer+Bus. 1982
15795 | DATA 25,"MgHCO3...":,1,3,0,11.397,-11677,469 | R.M.Siebert 1974
15800 | DATA 26,"CaSO4.....":,0,3,0,2.31,7583,172 | Bell+George/Ainsworth
15805 | DATA 27,"MgSO4.....":,0,3,0,2.135,8914,105 | Katayama 1973
15810 | DATA 28,"CaPO4.....":,-1,3,0,6.459,12979,0 | Chughtai et al. 1968
15815 | DATA 29,"MgPO4.....":,-1,3,0,6.589,12979,0 | Truesdell+Jones 1974
15820 | DATA 30,"CaHPO4...":,0,3,0,14.837,-11187,-444 | McDowell,Brown,Sutter
15825 | DATA 31,"MgHPO4...":,0,3,0,15.215,-11556,-147 | Truesdell+Jones 1974
15830 | DATA 32,"CaH2PO4...":,1,3,0,20.571,-17924,96 | McDowell,Brown,Sutter
15835 | DATA 33,"MgH2PO4...":,1,3,0,21.057,-15144,-96 | Truesdell+Jones 1974
15840 | DATA 34,"Ca(OH) ...":,1,3,0,1.300,7717,490 | CSC./Bell+George 1953
15845 | DATA 35,"Mg(OH) ...":,1,3,0,2.332,8692,57 | McGe,Hostetler 1975
15850 | DATA 36,"*Calcit...":,0,3,0,-8.473,-9697,-360 | Plummer+Bus. 1982
15855 | DATA 37,"*Gips ...":,0,3,0,-4.618,-1076,-314 | Gardner/Wigley 1970/1
15860 | DATA 38,"#CO2(bar)":,0,3,0,18.157,-4137,456 | Plummer+Bus. 1982
15865 | DATA "G1.Konst: WTL-Prog 10/10/85 "

```

Diese WTL-Konstanten unterscheiden sich geringfügig ( $\Delta \lg B \leq 0,01$ ) von den in DIN 38404 enthaltenen Konstanten:

	WTL	DIN
$pK_1(25^\circ\text{C})$	6,356	6,366
$pK_2(25^\circ\text{C})$	10,329	10,330

Die mit beiden Konstantenpaaren berechnete Wasser-pH's unterscheiden sich um  $\leq 0,01$ ; z.B. für 0,001 M  $\text{NaHCO}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ :  $\text{pH (DIN)} = 8,277$ ;  $\text{pH (WTL)} = 8,271$ .

Eine neuere Arbeit von Peiper + Pitzer /25/ gibt etwas andere Zahlenwerte (z.B.  $pK_2 = 10,337$ ).

Diese wurden ermittelt durch Extrapolation auf Ionenstärke null auf Basis der "Pitzer ion interaction theory"/21/. Da in WASA2T die Debye-Hückel-Gleichung angewandt wird, ist es besser, auch Konstanten zu verwenden, die auf dieser Basis abgeleitet wurden.

$pK_1$  und  $pK_2$  der Phosphorsäure stammen aus Arbeiten von R.G. Bates /33,34/. Für  $pK_3$  wurde die neuere Arbeit von Gosh et al. /35/ mit  $pK_3^0 = 11,967$  gegenüber der über 50 Jahre zurückliegenden Arbeit von Bjerrum + Unmack /36/ mit  $pK_3^0 = 12,325$  sowie dem Zahlenwert  $pK_3^0 = 12,35$  der "Critical Stability Constants" /48/ bevorzugt. Der Unterschied zwischen dem "neuen"  $pK_3$  und dem "alten"  $pK_3$  ist recht erheblich, aber der Einfluß auf den pH der Phosphatpuffer ist mit  $\Delta \text{pH} \approx 0,02$  nicht sehr groß. Bei der Berechnung der Komplexe  $\text{CaPO}_4^-$  und  $\text{MgPO}_4^-$  muß man jedoch erhebliche Unterschiede erwarten, da deren Bildungskonstanten z.T. auf dem "alten"  $pK$  basieren. Allerdings sind diese Bildungskonstanten insgesamt nicht sehr verlässlich.

Die Dissoziationskonstante der Borsäure entstammt der sehr sorgfältigen Untersuchung von Markov et al. /30/, die auch in die "Critical Stability Constants" aufgenommen wurde.

Für die Bildungskonstante des  $\text{NH}_4^+$  wurden die Daten von Bates + Pinching /50/ ausgewählt.

- Karbonatokomplexe

Die Bildungskonstanten der Karbonatkomplexe von Calcium und Magnesium variieren in der Literatur beträchtlich, manche Experimentatoren (siehe Jakobson + Langmuir /51/) bezweifeln sogar deren Existenz. Das im Abschnitt 5 beschriebene Experiment belegt aber nach Ansicht dieses Verfassers eindeutig die Existenz der Karbonatkomplexe. Diese werden auch in allen neueren und neuesten Arbeiten (z.B. Pisigan + Singley /52/ 1985) berücksichtigt. Ursache der Unsicherheit ist, daß die Karbonatkomplexe nur wenige Prozent des Ca oder Mg ausmachen, und sie deswegen nur unter "günstigen" Umständen verläßlich gemessen werden können bzw. Einfluß auf den Wasser-pH haben.

Für WASA2T wurden die Karbonatkomplex-Bildungskonstanten im Falle des Ca von Plummer + Busenberg /9/ übernommen, die mit den ausgewählten Dissoziationskonstanten der Kohlesäure korrespondieren.  $\lg B(\text{MgCO}_3^0)$  basiert auf Daten von Reardon + Langmuir /53/ und  $\lg B(\text{MgHCO}_3^+)$  auf Daten von Siebert /54/.

- Hydroxy-, Sulfato- und Phosphatkomplexe

Die ausgewählten Bildungskonstanten stammen aus folgenden Arbeiten:

$B(\text{CaSO}_4^0)$  : Bell + George 1953 /55/; Ainsworth  
1973 /56/

$B(\text{MgSO}_4^0)$  : Katayama 1973 /57/

$B(\text{CaPO}_4^-)$  : Chughtai, Marshall, Nancollas 1968 /58/

$B(\text{CaHPO}_4^0)$  : Mc Dowell et al. 1971 /59/

$B(\text{CaH}_2\text{PO}_4^+)$  : Mc Dowell et al. 1971 /59/

$B(\text{MgPO}_4^-)$  : Truesdell, Jones 1974 /10/

$B(\text{MgHPO}_4^0)$  : Truesdell, Jones 1974 /10/

$B(\text{MgH}_2\text{PO}_4^+)$  : Truesdell, Jones 1974 /10/

$B(\text{CaOH})$  : Crit. Stab. Const. /48/; Bell, George  
1953 /55/

$B(\text{MgOH})$  : McGee, Hostetler 1975 /60/

Von diesen Konstanten sind die des Sulfatkomplexes und von  $\text{CaOH}^+$  und von  $\text{MgOH}^+$  als sehr zuverlässig anzusehen. Die Bildungskonstanten der Phosphatkomplexe wurden vom Autor als nicht so gesichert angesehen, zum einen, weil ein "alter"  $\text{pK}_3$ -Wert der Phosphorsäure zu ihrer Berechnung verwendet wurde (siehe bei "Dissoziationskonstanten") und zum anderen weil die Literaturangaben dazu erheblichen Differenzen zeigen.

#### – Löslichkeitsprodukte

WASA2T enthält die Löslichkeitsprodukte von Calcit und Gips, weil für diese der Sättigungsindex berechnet wird. Es können allerdings auch bei "normalen Wässern" noch weitere feste Phasen der Konstituenten übersättigt sein oder ausfallen, z.B. Ca-Phosphate. Sofern man nicht Zustände betrachtet, die der Phosphatfällung mit Kalk gleichen, fallen jedoch die Phosphate von Calcium und Magnesium in der Praxis sehr selten aus, so daß dies meistens unberücksichtigt bleiben kann.

Das Löslichkeitsprodukt des Gipses wurde aus Daten von Gardner + Glueckauf /61/ und von Wigley /62/ durch gemeinsame Auswertung der jeweils angegebenen Daten auf Basis der Van't-Hoff-Gleichung ermittelt.

Für das Löslichkeitsprodukt des Calcit wurde die Arbeit von Plummer + Busenberg /9/ zugrunde gelegt ( $\text{pL} = 8,473$  bei  $25^\circ\text{C}$ ). Es bedarf dringend einer kritischen Überprüfung. Die "DEV-DIN 38 404 Teil 10" /11/ verwendet noch den alten Zahlenwert  $\text{pL} = 8.316$ , der anscheinend um wenigstens  $\Delta\text{pL} = 0,1$  zu niedrig ist. Noch gravierender ist, wie Bild 6.2-1 zeigt, der Unterschied der Temperaturabhängigkeit zwischen DEV und den neueren Messungen. Die mit eingezeichneten Ergebnissen eigener Messungen liegen zwar zwischen den Werten von Plummer+Busenberg und von DEV, zeigen aber die gleiche Temperaturabhängigkeit. Man muß befürchten, daß die nach DEV berechneten Calcit-Sättigungsindices bei  $5\text{--}15^\circ\text{C}$  – und das ist für die Wasserwerke relevant – um fast 0,3 Einheiten zu niedrig sind.

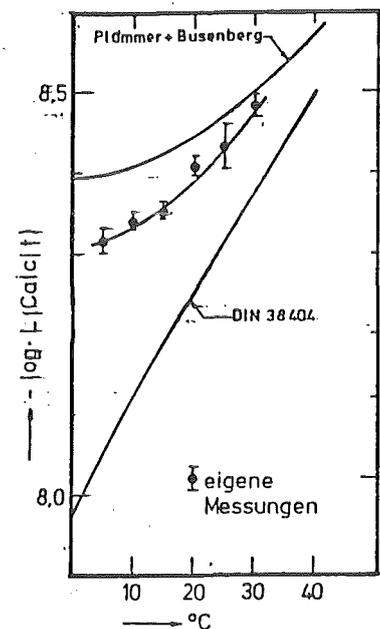


BILD 6.2-1

Das Löslichkeitsprodukt von Calcit nach verschiedenen Quellen

### 6.3 Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Wasserchemische Berechnungen werden zumeist für andere Temperaturen als 25 °C ausgeführt, und deswegen beinhaltet fast jeder Fall eine Umrechnung auf andere Temperaturen. Um nicht unbemerkt an "Richtigkeit" zu verlieren, muß geprüft werden, wie gut eigentlich die diesbezügliche Beziehung ist.

In WASA2T wird die integrierte Van't Hoff-sche Gleichung in folgender Schreibweise angewandt:

(6.3-1)

$$\lg B = \lg B^{\circ} + \frac{\Delta H^{\circ}}{2,303 \cdot R_0} \cdot F1 + \frac{\Delta c_p^{\circ}}{2,302 \cdot R_0} \cdot F2$$

$$F1 = \left( \frac{1}{T^{\circ}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$F2 = \ln \left( \frac{T^{\circ}}{T} \right) + \left( \frac{T}{T^{\circ}} \right) - 1$$

- B : Konstante bei der Temperatur t  
 B<sup>°</sup> : Konstante bei 25 °C  
 ΔH<sup>°</sup> : Reaktionsenthalpie bei 25 °C  
 ΔC<sub>p</sub><sup>°</sup> : Reaktions-Wärmekapazität  
 R<sub>0</sub> : Universelle Gaskonstante  
 2,303 : Faktor für Umwandlung des natürlichen Logarithmus (ln) in den Zehnerlogarithmus (lg).  
 T<sup>°</sup> : 298,15 K = 25° C  
 T : Meßtemperatur in K

Diese Bezeichnung benutzen z.B. auch Roy, Pitzer et al./37/ bei ihrer Neubestimmung der Dissoziationskonstante von Kohlensäure.

Die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten wird vielfach durch eine Funktion der folgenden Form beschrieben:

$$(6.3-2) \quad \lg B = A_1 + A_2 \cdot T + A_3/T + A_4 \cdot \lg T$$

So gehen z.B. Plummer + Busenberg /9/ in ihrer wichtigen Publikation über die Löslichkeitsprodukte der Calciumcarbonate und Truesdell + Jones /10/ in ihrem Programm WATEQ vor. Die "Standard Methods" (/1/S. 64) lassen  $A_4 \cdot \lg T$  weg und das gleiche findet man in den "Deutschen Einheitsverfahren" /11/.

Die hier verwendete Gleichung 6.3.-1 liefert beim Ausmultiplizieren die Gleichung 6.3-2, beschreibt also den Temperaturverlauf der Gleichgewichtskonstanten ebenso gut. Sie hat aber den Vorteil, daß die Faktoren eine anschauliche Bedeutung haben und keiner mit mehr Stellen angegeben werden muß, als der Genauigkeit von  $\lg B$  entspricht (das ist bei der Gleichung 6.2-2 nicht der Fall). Insbesondere aber ist  $\lg B^0$  die Gleichgewichtskonstante bei 25 °C, was den Vergleich von Daten verschiedener Quellen sehr erleichtert.

Die verkürzten Formen der Van't Hoff-Gleichung (meist ohne das logarithmische Glied) beschreiben die sehr genau bekannten Gleichgewichtskonstanten des Kohlensäuresystems nicht adäquat. Aber auch die hier verwandte Form 6.3-1 und Gleichung 6.3-2 sind nicht geeignet, die Meßresultate über einen größeren Temperaturbereich auf  $\Delta \lg B = \pm 0,001$  wiederzugeben. Darauf haben Harned + Robinson /12/ bereits 1940 hingewiesen. Verantwortlich dafür ist die nicht genau zutreffende Annahme eines von der Temperatur unabhängigen  $\Delta C_p^0$ . Dieses variiert z.B. für  $H_2O$  von -41,8 bis -69,2  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  im Bereich 10 - 90 °C /13/. Die genannten Autoren zeigten am Beispiel des Ionenproduktes des Wassers, daß man zufriedenstellende Ergebnisse durch Anfügen eines Gliedes  $A_5 \cdot T^2$  erhält. Dieses Glied folgt aus der Theorie, wenn man für die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta C_p$  eine Potenzfunktion mit  $n_{\text{max}} = 2$  ansetzt (/13/S.70). Plummer und Busenberg /9/ verwenden für die Henry-Konstante ein Glied mit  $A_5/T^2$ . In dem begrenzten Temperaturbereich der "normalen" Wasserchemie reicht aber Gleichung 6.3-1 völlig aus, wie der Vergleich der Tabellenwerte und der berechneten Werte des Ionenproduktes des Wassers in Bild 6.3-1 zeigt. Die mittlere Abweichung =  $\pm 0,0017$ , was weitaus besser ist als die Genauigkeit der praktischen pH-Messung.

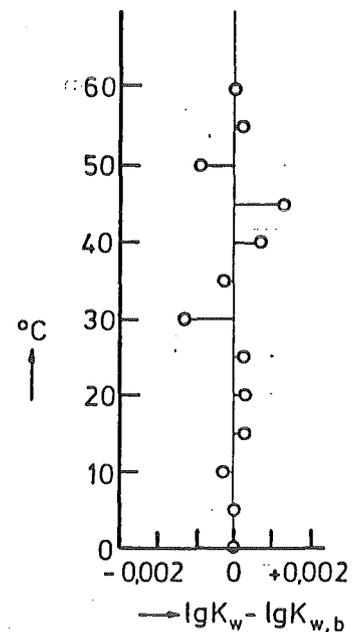


BILD 6.3-1

Abweichungen zwischen dem Tabellenwert des Ionenproduktes des Wassers und dem mit der Van't-Hoff-Gleichung in WAsA2T berechneten Zahlenwert ( $\lg K_{w,b}$ )

Um interne Konsistenz der Daten in WASA2T sicherzustellen, wurden sämtliche  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta C_p$  aus Originaldaten der Bildungskonstanten möglichst im Bereich 0 - 60 °C mit Hilfe eines Fehlerausgleichprogrammes berechnet.

#### 6.4 Berechnung des Aktivitätskoeffizienten

- Berechnungsgleichungen

In WASA2T wird die Debye-Hückelgleichung in folgender Form benutzt:

$$(6.4-1) \quad \lg \gamma_j = \frac{-A \cdot z_j^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a_j \cdot B \cdot \sqrt{I}} + \beta_j \cdot I$$

$$A = 1,823 \cdot 10^6 / (T \cdot DK)^{3/2}$$

$$B = 50,3 / (T \cdot DK)^{1/2}$$

wobei der Koeffizient  $\beta_j$  im WTL-Konstantensatz gleich null ist.

Diese Beziehung wird auch z.B. von Sontheimer, Spindler + Rohmann /15/ sowie Bates, Staples + Robinson /16/ bei der Definition der pH-Standards verwandt. In der Wasserchemie geht ihre Verwendung auf Larson + Buswell /17/ zurück, die für das Produkt  $a \cdot B$  bei  $\text{HCO}_3^-$  den Zahlenwert 1,4 sowie bei dem Löslichkeitsprodukt von Calcit  $a \cdot B = 3,9$  vorgeschlagen haben und damit allgemeine Akzeptanz fanden. Ihr Vorschlag ist die Basis für die Berechnung der Calciumcarbonatsättigung eines Wassers in den Deutschen Einheitsverfahren /19,20/ und in /5/. Dabei wird vereinfachend für alle Ionen  $a \cdot B = 1,4$  gesetzt (DIN 38404 Teil 10).

In der Literatur wird verschiedentlich die um einen linearen Summanden  $\beta \cdot I$  erweiterte Debye-Hückel-Gleichung verwendet, um größere Übereinstimmung mit gemessenen Aktivitätskoeffizienten im Bereich  $I < 0,01$  zu erreichen.

So gehen die Rechenprogramme WATEQ und WATEQ2 /10/ sowie einige andere davon abgeleitete Programme und auch Plummer + Busenberg /19/ in ihrer Arbeit über die Löslichkeit von Calcit vor. R.G. Bates und S.F. Acree haben mit dieser Beziehung die bei verschiedenen Ionenstärken gemessenen Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure auf  $I = 0$  extrapoliert /34/. Die in WATEQ verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.4-1 zusammengestellt. Das Programm GEOCHEM verwendet  $\beta=0,041$  /65/.

C.W. Davies hat 1938 /24/ eine besonders einfach aussehende erweiterte Debye-Hückel-Gleichung vorgeschlagen:

$$(6.4-2) \quad \lg \gamma_j = \frac{-A \cdot Z_j^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,2 \cdot I$$

die seitdem große Beliebtheit gefunden hat. Sie enthält implizit  $a = 3,04$ , was  $a \cdot B = 1$  ergibt. Diese Beziehung wird z.B. von den "Standard Methods" (/1/ S. 64,  $\beta=0,2$ ) verwendet.

Alle o.g. Berechnungsgleichungen sind auf Ionenstärken unter 0,1 mol/l begrenzt und eigentlich bei  $I > 0,01$  mol/l schon nicht mehr verlässlich. Eine wesentlich bessere Beschreibung, die bis mindestens zur Ionenstärke des Meerwassers (0,7 mol/l) sehr gute Resultate liefert, wurde von S.Pitzer (z.B. /21, 22/) entwickelt. Sie berücksichtigt über den Ansatz von Debye + Hückel hinausgehend auch "spezifische" Wechselwirkungen zwischen den Ionen. Basis dafür sind die Wechselwirkungskonstanten jedes Ions in der Lösung mit jedem anderen Ion; bei höheren Konzentrationen auch die Wechselwirkungskonstanten für "triple ion interactions". Die für WASA2T relevanten Pitzer-Konstanten sind fast alle bekannt /25,37,67,68/.

- Einfluß der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten auf die Richtigkeit der Ergebnisse

Wie die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten durchgeführt wird, ist für wasserchemische Belange keineswegs von nur sekundärer Bedeutung, wenn auch diese erst bei

TABELLE 6.4-1

a- und  $\beta$ -Parameter der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung in WATEQ /10/

Ion	a	$\beta$
Na <sup>+</sup>	4,0	0,075
K <sup>+</sup>	3,5	0,015
Ca <sup>2+</sup>	5,0	0,156
Mg <sup>2+</sup>	5,5	0,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,4	0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5,4	0
Cl <sup>-</sup>	3,5	0,015
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5,0	-0,04

Ionenstärken über 0,005 mol/l signifikant wird (der Einfluß der Ionenstärke überhaupt ist aber, wie Bild 6.4-1 zeigt, auch unter  $I=0,001$  "sehr" signifikant). Oberhalb Ionenstärke 0,01 stellt die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten geradezu ein Grundsatzproblem dar. Darauf haben insbesondere R.G. Bates + R.A. Robinson /16,32/ hingewiesen (vor allem auch im Hinblick auf die Verwendung ionenselektiver Elektroden).

Diesbezügliche Vergleiche ergaben nun, daß mit allen angegebenen Beziehungen auf Basis der Debye-Hückel-Gleichung deutliche Fehler auftreten. So werden z.B. die pH der Standardpuffer (DIN 19266) um bis zu 0,1 pH-Einheiten falsch berechnet. Als Beispiel für die Größe des auf der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten allein zurückgehenden Fehlers soll ein Vergleich des mittleren Aktivitätskoeffizienten von  $\text{NaHCO}_3$  dienen, der neuerdings sehr genau von Peiper + Pitzer /25/ ermittelt worden ist ( $\bar{\gamma}_e$ ). Wie Bild 6.4-2 zeigt, ergeben alle geprüften Beziehungen zu große berechnete mittlere Aktivitätskoeffizienten. Bis Ionenstärke 0,01 mol/l sind die Differenzen  $\bar{\gamma}_e - \bar{\gamma}_b$  unter 0,5 %, können also für einfache Systeme noch akzeptiert werden, wenn auch die vorgenannte Forderung nicht erfüllt ist. Für ein Multikomponentensystem ist das nicht befriedigend, weil ja die Fehler sich akkumulieren können.

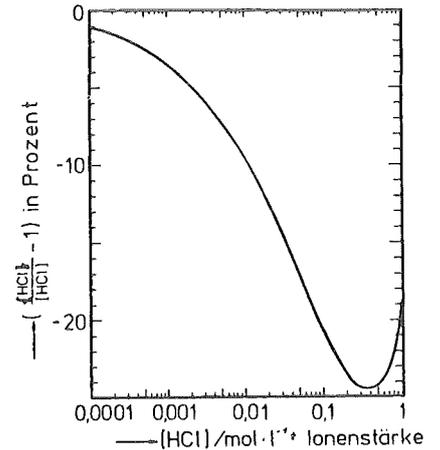


BILD 6.4-1

Unterschied zwischen HCl-Aktivität und HCl-Konzentration als Funktion der Ionenstärke

{HCl} : Aktivität

[HCl] : Konzentration

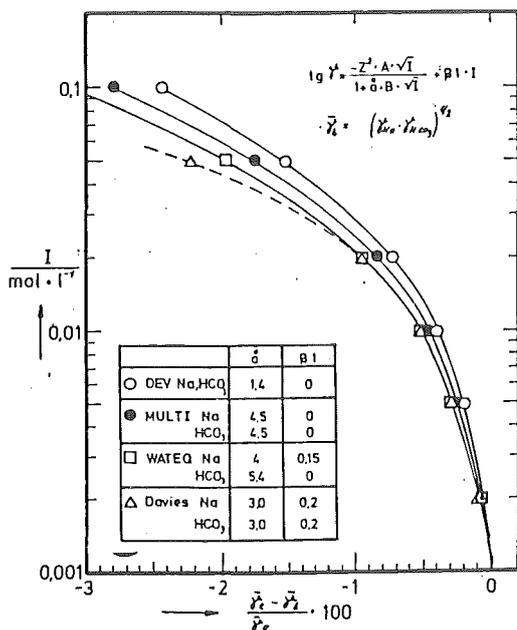


BILD 6.4-2

Differenz zwischen dem gemessenen ( $\bar{\gamma}_e$ ) und dem berechneten ( $\bar{\gamma}_b$ ) mittleren Aktivitätskoeffizienten von  $\text{NaHCO}_3$  (Literatur s. Text)

Zwischen den geprüften Berechnungsformeln besteht bis  $I=0,01$  mol/l noch kein erheblicher Unterschied. Oberhalb Ionenstärke 0,01 mol/l aber unterscheiden sich die Formeln erheblich und vor allem erreicht der absolute Fehler inakzeptable Größen. Bei Ionenstärke 0,01 mol/l schon 1,5 - 2 % und bei 0,5 mol/l bis zu 20 %.

Auffälligerweise ist die Berechnung nach den Deutschen Einheitsverfahren (DEV) noch die beste. Dabei muß man aber bedenken, daß die Konstanten von Larson + Buswell /17/ aus Messungen an Kohlensäurelösungen abgeleitet wurden, wogegen die anderen Beziehungen bzw. deren Parameter hauptsächlich auf Daten anderer Salze basieren. Deswegen ergibt die Berechnung nach DEV für andere Salze, z.B.  $\text{CaCl}_2$  /23/ auch einen wesentlich größeren Fehler als mit dem Ansatz von WATEQ oder MULTI (z.B. -1,8% bei  $I=0,09$  im Vergleich zu 0,5 % für MULTI).

Zwar betrifft die Mehrzahl der Fälle in der Wasserwerkspraxis Ionenstärken um 0,005 mol/l und dafür reicht die Berechnung nach jedem der geschilderten Ansätze aus. Probleme, die wesentlich höhere Ionenstärken beinhalten, gewinnen in der Wasserchemie jedoch an Bedeutung (Sicker- und Spülwasser, Ionenaustauschregenerate, Abwasserbehandlung, Trinkwasser höheren Salzgehaltes in ariden Gebieten). Daher wurde für WASA2T eine Verbesserung der "Richtigkeit" der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten angestrebt.

#### - Neue Ion-Size-Parameter

Die angestrebte Verbesserung erwies sich als erreichbar durch eine Neubestimmung der Ion-Size-Parameter. Die bisher allgemein verwendeten stammen von Kjelland /26/ aus dem Jahre 1937. Eine Basisgröße ist dabei  $\overset{\circ}{a} = 3$  für Chlorid, die sog. McInnes-Konvention  $\overset{\circ}{a}(\text{Cl}^-) = \overset{\circ}{a}(\text{K}^+) = 3$ . Diesbezüglich hat sich die Situation verändert, da der pH-Zuordnung zu den pH-Standards nach DIN und Nat. Bureau of Standards der Zahlenwert  $\overset{\circ}{a}(\text{Cl}^-) = 4,5$  zugrunde liegt /27/.

Die neuen  $\delta$ -Parameter wurden erhalten durch Ausgleichsrechnung mit den genau bekannten mittleren Aktivitätskoeffizienten " $\gamma_e$ " der Salze NaCl, KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  und Borax sowie von HCl und NaOH /23, 28-32/. Zunächst wurden mit  $\delta(\text{Cl}^-) = 4,5$  die ion-size-Parameter der Kationen berechnet und dann mit dem erhaltenen  $\delta(\text{Na}^+)$  die der anderen Anionen. Der Ausgleich erfolgte mit Daten für folgende Ionenstärken (mol/l): 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 bei den 1:1-wertigen Salzen und 0,003; 0,006; 0,012; 0,03; 0,06 und 0,12 bei 1:2 bzw. 2:1-Salzen. Für HCl wurde nur bis Ionenstärke 0,1 angeglichen.

Angleich bedeutet dabei, daß mit Gleichung 6.4-1 unter Einsetzen verschiedener  $\delta$ -Parameter und  $\beta = 0$  die mittleren Aktivitätskoeffizienten " $\gamma_e$ " und die Summe der Quadrate der Differenzen  $(\bar{\gamma}_e - \bar{\gamma}_b)$  gebildet wurden. Das Minimum der Differenzenquadratsumme lieferte den gesuchten Ion-Size-Parameter. Der resultierende Satz von  $\delta$ -Zahlenwerten ist in Tabelle 6.4-2 zusammengestellt. Wie Bild 6.4-3 an dem schon erwähnten Beispiel des  $\text{NaHCO}_3$  zeigt, wird ein exzellenter Ausgleich erreicht. Die mittlere Standardabweichung liegt hier bei 0,15 % und ist in allen Fällen unter 0,5 %. Damit ist wohl das für die einfache Debye-Hückel-Gleichung maximal mögliche erreicht. Dieser Datensatz liefert auch, wie in Abschnitt 5 näher dargelegt wird, "richtige" pH's für die Standardpuffer. Oberhalb  $I = 0,1$  werden aber die Abweichungen vom Experiment schnell größer.

TABELLE 6.4-2

Neuer Ion-Size-Parametersatz

1	H.....	6.8
2	OH.....	4.1
3	CO3.....	4.0
4	SO4.....	2.7
5	Cl.....	4.5
6	NO3.....	2.1
7	Na+K.....	5.0
8	Ca.....	5.4
9	Mg.....	6.3
10	PO4.....	4.8
11	NH3.....	3.0
12	B(OH)4 ..	4.0
13	{LB-}-Ion	4.5
14	{LB+}-Ion	5.0
15	HCO3.....	1.1
16	H2CO3.....	3.0
17	HPO4.....	3.3
18	H2PO4.....	.7
19	H3PO4.....	3.0
20	NH4.....	3.5
21	H3BO3 ..	3.0
22	CaCO3.....	3.0
23	MgCO3.....	3.0
24	CaHCO3....	3.0
25	MgHCO3....	3.0
26	CaSO4.....	3.0
27	MgSO4.....	3.0
28	CaPO4.....	3.0
29	MgPO4.....	3.0
30	CaHPO4....	3.0
31	MgHPO4....	3.0
32	CaH2PO4...	3.0
33	MgH2PO4...	3.0
34	Ca(OH) ..	3.0
35	Mg(OH) ..	3.0

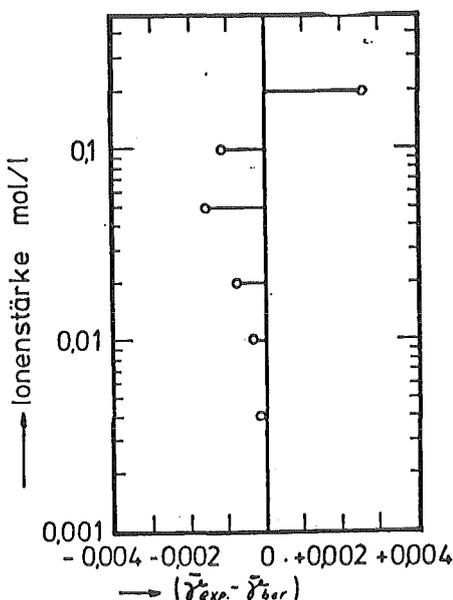


BILD 6.4-3

Differenz zwischen gemessenem ( $\bar{\gamma}_e$ ) und berechnetem ( $\bar{\gamma}_b$ ) mittlerer Aktivitätskoeffizienten von  $\text{NaHCO}_3$ . Gleichung von 6.4-1 und Ion-Size-Parameter von WASA2T (Meßwerte aus /25/).

Eine ernstzunehmende Schwäche des hier verwendeten Ansatzes von Debye-Hückel liegt darin, daß der Einfluß von weiteren Elektrolyten (Salzen) auf den "Erstelektrolyt" nicht berücksichtigt wird. Hückel hat zwar selbst eine Beziehung abgeleitet, die das beinhaltet /69/, aber diese wird praktisch nicht benutzt. Um den Fehler der in WASA2T benutzten Berechnung auch in Bezug auf Mischelektrolyteffekte zu schätzen, wurden Messungen von Khoo et al. /70/ an  $\text{HCl}/\text{CaCl}_2$ -Lösungen herangezogen. Bild 6.4-4 zeigt die Meßwerte des mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl sowie nach Debye + Hückel und nach der Pitzer-Gleichung berechnete Werte. Bei Ionenstärke 0,1 weicht WASA2T nur um  $\pm 0,5\%$  von den Meßwerten ab, bei Ionenstärke dagegen um fast  $+6\%$ . Somit liegt die Grenze der akzeptablen Genauigkeit bei  $I \approx 0,1 \text{ mol/l}$ . Auffällig ist, daß die Pitzer-Gleichung zwar bei niedrigerem Ionenstärkeanteil ( $< 0,5$ ) sehr gut liegt, aber bei höherem Ionenstärke-Anteil der Fehler ebenfalls  $> 0,5\%$  ist. Dieser Befund und die Tatsache, daß eine Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach der Pitzer-Gleichung mit dem HP200 Modell 16 mehr als 5 Sekunden dauert, führte dazu, von der Implementierung der Pitzer-Gleichung abzusehen.

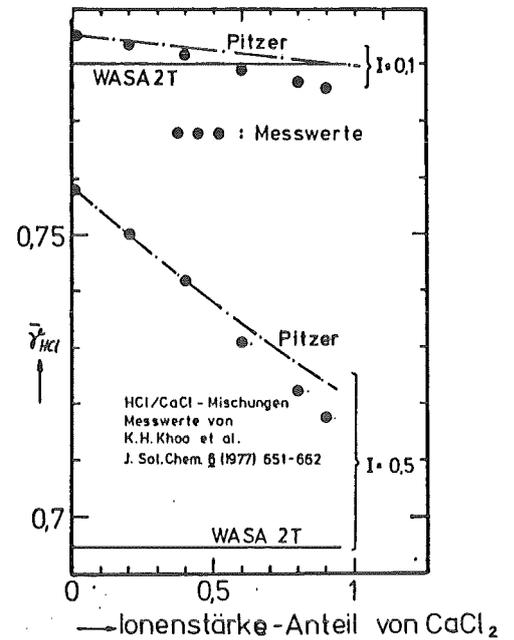


BILD 6.4-4

Meßwerte und berechnete Werte des mittleren Aktivitätskoeffizienten von HCl in  $\text{HCl}/\text{CaCl}_2$ -Mischungen

An dem  $\bar{a}$ -Parametersatz fällt vor allem auf, daß  $\bar{a}(\text{H})$  mit 6,8 merklich kleiner ist als der Kjelland'sche Zahlenwert (=9), und daß einige  $\bar{a}$ 's sehr klein sind. Für  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  z.B. beträgt  $\bar{a}$  nur 0,7. Gemäß der Ableitung von Debye-Hückel ist  $\bar{a}$  der Radius "dichtester Annäherung" der Ionen in Angström und dafür ist natürlich 0,7 (Å) zu klein. Es wurde daher versucht, einen dieser kleinen  $\bar{a}$ 's aus anderen Quellen zu bestätigen. Für das genannte Ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  fanden sich dazu geeignete Angaben in der Arbeit von Bates + Acree /34/ über die pH-Bestimmung der Phosphatpuffer. Dort wurde die Extrapolation auf Ionenstärke null unter Berücksichtigung des  $\beta$ -Koeffizienten vorgenommen und ein Zahlenwert für den mittleren ion-size-Parameter

$$\bar{\alpha}(\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} / \gamma_{\text{HPO}_4})$$

angegeben. Gleichzeitig geben die Autoren eine Formel für den Zusammenhang von  $\bar{\alpha}$  mit den  $\alpha$ -Parametern der Einzelionen an (Grenzwert für  $I \rightarrow 0$ ):

$$6.4-3 \quad \lim \left( \frac{\bar{\alpha}}{\alpha} \right) = \frac{4 \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3}{2}$$

Die Indices stehen für  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{Cl}^-$ . Sie zeigen ferner, daß  $\bar{\alpha}$  und  $\beta$  voneinander abhängen; man kann das mit einem bestimmten  $\beta$  korrespondierende  $\bar{\alpha}$  ermitteln - (/64/ S. 510). Setzt man nun in die Beziehung 6.4-3 die o.g. "neuen"  $\alpha$  ein, so erhält man  $\alpha = 4,0$  und das ist praktisch gleich dem Bates-Acree'schen  $\alpha$  für  $\beta = 0$  ( $\alpha = 4,1$ ).

Dennoch ist damit die Größe von  $\alpha$  nicht physikalisch-chemisch plausibel geworden. Gleichung 6.3-1 ist eine empirische Beschreibung der Ionenstärkeabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten!

Auf die Möglichkeit, den Aktivitätskoeffizienten bis zu Konzentrationen über 0,1 M mit einem entsprechend ermittelten Ion-Size-Parameter als einzigen Koeffizienten recht genau zu beschreiben, haben bereits Van Rysselberghe + Eisenberg /63/ hingewiesen. Diese Autoren beziehen sich aber nur auf den mittleren Aktivitätskoeffizienten und verwenden eine um additive Glieder ( $\beta_1 C + \beta_2 C^2$ ) erweiterte Debye-Hückel-Gleichung, wobei C die Salzkonzentration ist (dabei entspricht  $\beta_1$  dem  $\beta$  von Gleichung 6.4-1, die Koeffizienten  $\beta_1$  bzw.  $\beta_2$  sind proportional zu  $\alpha^3$  bzw.  $\alpha^6$ ). Deswegen sind leider die  $\alpha$ -Werte von Van Rysselberghe und die hier ermittelten Werte nicht direkt vergleichbar.

## 6.5 Ermittlung und Auswirkung der Ionenstärke eines Wassers

### - Vorbemerkung

Die Ionenstärke eines Wassers ist definiert auf Basis der Konzentrationen der "Species" bei vorliegendem Gleichgewicht. Voraussetzung dafür ist, daß die Konstituentenkonzentrationen genau und vollständig bekannt sind. Weil aber zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung die Ionenstärke bekannt sein muß, ist ihr genauer Zahlenwert auch bei Zutreffen aller anderen Vorbedingungen nur iterativ erhältlich.

Die meisten Rechenprogramme oder Rechenvorschriften, welche  $m$  und  $t\text{CO}_3$  aus dem NaOH- bzw. HCl-Verbrauch bis pH 8,2 bzw. 4,3 ermitteln, verwenden die "eingegebene" Ionenstärke. Eingegeben wird dabei ein Näherungswert, der auf verschiedene Weise ermittelt werden kann. Dieser wird für alle weiteren Berechnungen verwendet, auch wenn die Wassereigenschaften bei anderen Temperaturen berechnet und die Titrationsdaten ausgewertet werden.

Selbst wenn die Schätzung sehr gut zutrifft, ist dieses Vorgehen aus theoretischer Sicht nicht ganz richtig, weil die "wahre" Ionenstärke eines Wassers sowohl durch die Zugabe von Säure oder Lauge verändert wird als auch von der Temperatur abhängt.

Im folgenden wird gezeigt, wie genau die Ionenstärken-Schätzung ist, welche Größe die genannten Ionenstärkeveränderungen haben und wie sich das auswirkt. Dabei wird z.T. mit Meßwerten an künstlich hergestellten "Wässern" verglichen, deren Zusammensetzung in Tabelle 6.5-1 angegeben ist. Diese Wässer wurden von P.Gorn in ihrer Diplomarbeit (Univ. Karlsruhe 1983) hergestellt und untersucht. Die Zusammensetzung basiert auf publizierten Jahresmittelwerten der Wasseranalyse; sie ist z.T. durch Einwaage und z.T. durch chemische Analyse so genau wie möglich realisiert bzw. ermittelt worden. Dabei gelang es nur unvollkommen, die "richtige" Kohlensäurekonzentration einzustellen, weil diese von der Zusammensetzung der verwendeten  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ -Lösung abhing. Die resultierenden pH-Werte waren daher z.T. zu hoch.

TABELLE 6.5-1

Analysendaten künstlich hergestellter Wässer

	"Ka-Trink- wasser"	"Ruhr"	"Bodensee"	"Rhein"
<u>a) allgemeine Daten</u>				
Temp. °C	25	25	25	25
Ionenst.M	0,0096	0,0055	0,0045	0,118
pH(exp)	7,85	7,61	7,86	8,06
el.Leitf. 25°C mS/m	62,15	40,75	29,85	97,65
Abdampfr.g/l	0,381	0,281	0,162	0,527
<u>b) Konstituentenkonzentrationen in mmol/l</u>				
CO <sub>3</sub>	4,7962	1,5878	2,1196	2,5067
SO <sub>4</sub>	0,6992	0,5180	0,3519	0,8120
Cl	0,4576	0,9734	0,1468	4,7280
NO <sub>3</sub>	0,0600	0,2666	0,0637	0,2740
PO <sub>4</sub>	0	0,0132	0,0027	0,0134
Na + K	0,390	0,8920	0,2129	4,1443
Ca	2,5988	1,2135	1,0928	1,9979
Mg	0,5292	0,2340	0,3004	0,4852
NH <sub>3</sub>	0	0,0448	-	0,0493
m	4,7300	1,5110	2,0850	2,4845

alle Konzentrationen sind mit der Stellenzahl angegeben, wie sie WASA2T ausdrückt.

- Genauigkeit der Berechnung der Ionenstärke aus den Analysendaten

Die Ionenstärke kann in WASA2T durch Soft-Key-Optionen eingegeben werden (IOS(eing)) und zwar direkt als Zahlenwert und durch Berechnung aus anderen Eingabedaten:

- a) aus den Gesamtkonzentrationen der Konstituenten
- b) aus der eingegebenen Leitfähigkeit
- c) aus dem Abdampfrückstand.

Wie genau die drei Näherungen sind, wurde anhand von Messungen an den "künstlichen Wässern" geprüft. Dabei wurde angenommen, daß die aus den Gleichgewichtsdaten berechnete Ionenstärke richtig ist. Dies ist zulässig, weil die Konstituentenkonzentrationen genau ( $\pm 1\%$ ) und vollständig bekannt sind. Die Resultate sind in Tabelle 6.5-2 zusammengestellt. Der durch Anwenden der Näherungsformel zustandekommende Fehler bezüglich der Ionenstärke liegt zwischen 4 und 30 %, im Mittel sind es 13 %. Noch am genauesten erscheint die Berechnung aus den Konstituenten-Konzentrationen ( $\approx 6\%$ ), wenn sie auch sämtlich zu hoch sind (siehe nächsten Abschnitt).

TABELLE 6.5-2

Vergleich der mit Näherungsformeln und der exakt berechneten Ionenstärke von "künstlichen Wässern"

	"KA-Trinkwasser"	"Ruhr"	"Bodensee"	"Rhein"	mittl.Fehler der Ionenst.-berechnung in %
el. LF bei 25°C mS/m	62,15	40,75	29,85	97,65	-
TDS (=Trockenrückst.) g/l	0,381	0,272	0,162	0,527	-
I aus Gleichgew.-Berech.	0,0096	0,0055	0,0045	0,0118	-
I aus "tC"	0,0105	0,0058	0,0047	0,0124	6
I aus LF <sub>25</sub>	0,0102	0,0067	0,0049	0,0160	18
I aus TDS	0,0084	0,0065	0,0036	0,0127	14

Der besonders hohe Fehler der Ionenstärke-Berechnung aus der Leitfähigkeit liegt an dem Ergebnis für Rheinwasser, bei welchem wegen der hohen Chlorid-Konzentration die für Carbonat-Wässer abgeleitete Beziehung natürlich nicht gültig sein kann.

- Einfluß der Komplexbildung auf die Ionenstärke

Die ohne Berücksichtigung der Komplexbildung aus den Specieskonzentrationen berechnete Ionenstärke ist, wie Tabelle 6.5-3 zeigt, stets größer als die "wahre" Ionenstärke, d.h. die mit Berücksichtigung der Komplexbildung erhaltene. Der Unterschied macht im Mittel 6 % aus. Er beruht darauf, daß bei der Komplexbildung Ladungen sich gegenseitig neutralisieren und die Konzentration der Ionen abnimmt. Der Unterschied in der Ionenstärke läßt die Größenordnung der Komplexbildung, gemittelt über alle Species, erkennen. Sie betrifft allerdings die einzelnen Ionen unterschiedlich stark, wie Tabelle 6.5-4 zeigt. Am stärksten ist Sulfat (10-20 %) in Komplexen gebunden, dann folgt Calcium (5-10 %) und am wenigsten ist Carbonat komplexiert (1-3 %). Magnesium ist etwas weniger in Komplexen gebunden als Calcium.

TABELLE 6.5-3

Ionenstärke der künstlichen Wässer mit und ohne Berücksichtigung der Komplexbildung

	m.K mol/l	o.K mol/l
"Trinkw."	0,0096	0,0105
"Ruhr"	0,0055	0,0058
"Bodensee"	0,0045	0,0048
"Rhein"	0,0118	0,0125
$\Delta I \approx 6 \%$		

TABELLE 6.5-4

Komplexierungsgrad der künstlichen Wässer (%)

	Ca	Mg	SO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub>
"KA-Trinkw."	9,2	7,2	19,4	3,0
"Ruhr"	6,6	5,1	12,2	1,6
"Bodensee"	5,5	4,3	12,2	1,6
"Rhein"	8,5	6,4	19,1	2,6

Die "ohne Komplexbildung" erhaltene Ionenstärke ist recht genau gleich der, die aus den Konzentrationen berechnet wird.

- Temperaturabhängigkeit der Ionenstärke

Die Ionenstärke eines einfachen starken Elektrolyten, z.B. von NaCl-Lösungen, ist von der Temperatur unabhängig. Bei schwachen Säuren und Basen nimmt die Ionenstärke in der Regel mit steigender Temperatur etwas zu, weil der Dissoziationsgrad ansteigt. Die Veränderung ist der Änderung der Dissoziationskonstanten proportional. Dasselbe gilt für Salze wie  $\text{NaHCO}_3$ .

Bei wässrigen Lösungen, deren Zusammensetzung einem Trinkwasser oder Abwasser entspricht, nimmt jedoch, wie Bild 6.5-1 zeigt, die Ionenstärke mit steigender Temperatur ab, und zwar in der Größenordnung von ca. 1 % je  $10^\circ\text{C}$ . Das gleiche findet man bei Salzen, deren Anionen und Kationen miteinander Komplexe bilden, wie  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Dieses Phänomen beruht auf der Komplexbildung, welche in den hier untersuchten Fällen mit steigender Temperatur zunimmt. Sie beträgt z.B. in einer  $0,0031 \text{ M CaSO}_4$ -Lösung 17,2 % bei  $15^\circ\text{C}$  und 18,3 % bei  $25^\circ\text{C}$ . Offensichtlich wird die Ionenstärkezunahme durch die stärkere Dissoziation mit steigender Temperatur überkompensiert durch die Abnahme der Ionenkonzentration infolge Komplexbildung.

- Veränderung der Ionenstärke beim Zutitrieren von HCl oder NaOH

In Bild 6.5-2 ist die Ionenstärke des Trinkwasserbeispiels als Funktion des pH aufgetragen, der sich beim Zutitrieren von HCl bzw. NaOH ergibt. In beiden Fällen steigt die Ionenstärke an und zwar um ca. 2 % beim Titrieren bis pH 4,3 bzw. bis pH 8,2. Der Effekt ist also verhältnismäßig klein.

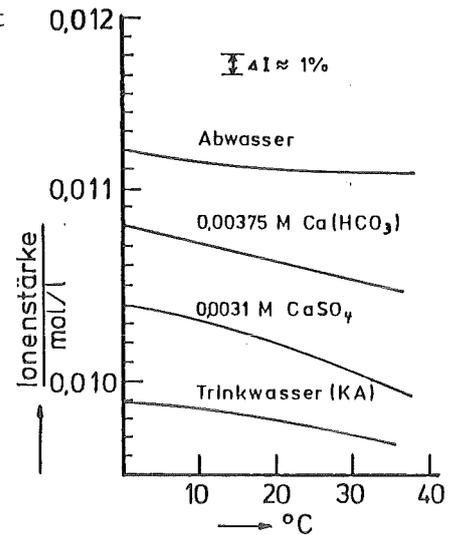


BILD 6.5-1

Temperaturabhängigkeit der Ionenstärke verschiedener wässriger Lösungen

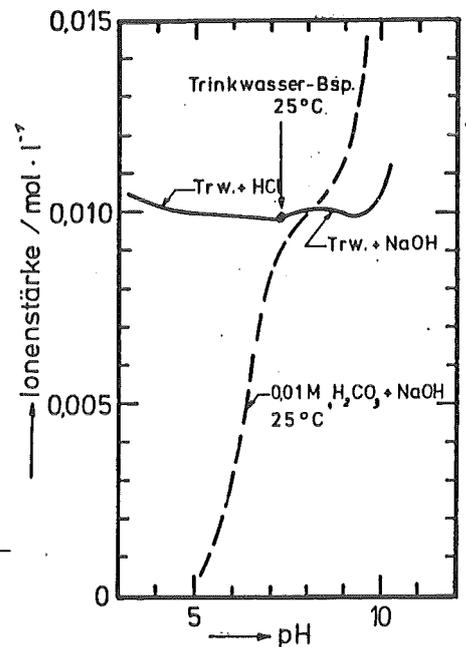


BILD 6.5-2

Veränderung der Ionenstärke beim Zutitrieren von HCl oder NaOH

Anders ist das, wenn eine freie schwache Säure oder Base "neutralisiert" wird, wie Bild 6.5-2 am Beispiel der Kohlensäure zeigt. Eine Lösung von 0,01 M  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$  hat bei 25°C eine Ionenstärke von 0,00067 mol/l, am ersten Neutralisationspunkt ist  $I = 0,01$  mol/l. Hier ist der Effekt sehr bedeutend.

Bei "Zugeben" von NaOH zu dem Trinkwasser durchläuft die Ionenstärke ein kleines Zwischenmaximum, fällt danach wieder etwas ab und steigt dann oberhalb pH 9,5 steil an. Dieser Verlauf beruht zum einen auf der mit dem pH zunehmenden Komplexbildung, welche  $I$  erniedrigt, und zum anderen auf der Bildung des  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anions, welche  $I$  stark erhöht. Letzteres spielt anfangs keine Rolle, weil die Konzentration der Carbonat-Anionen noch sehr klein ist.

- Einfluß der Ionenstärke auf den pH und den Sättigungsindex

Dieser Einfluß wurde durch Berechnungen mit dem Trinkwasserbeispiel "untersucht", wozu zunächst die Konzentration von Na + K zu null gesetzt und die Chlorid-Konzentration entsprechend vermindert wurde. Das ergibt für das Trinkwasser-Beispiel eine Ionenstärke von 0,0094 mol/l, also etwas weniger als es tatsächlich hat (0,0098 mol/l). Höhere Ionenstärken wurden mit der Option "neue Ionenst." eingestellt.

Das Ergebnis zeigt Bild 6.5-3. Der Sättigungsindex wird mit steigender Ionenstärke kleiner. Zehn Prozent Veränderung von  $I$  ergeben  $\Delta\text{SI} = 0,011$ ; von ähnlicher Größenordnung ist die Auswirkung auf den Sättigungs-pH. Der Wasser-pH ist dagegen nur äußerst wenig von der Ionenstärke abhängig ( $\Delta\text{pH} \approx 0,002$  für  $\Delta I/I = 0,1$ ).

Der Gips-Sättigungsindex ändert sich etwas stärker mit der Ionenstärke als der Calcit-Sättigungsindex ( $\Delta\text{SI} = 0,014$  für  $\Delta I/I = 10\%$ ).

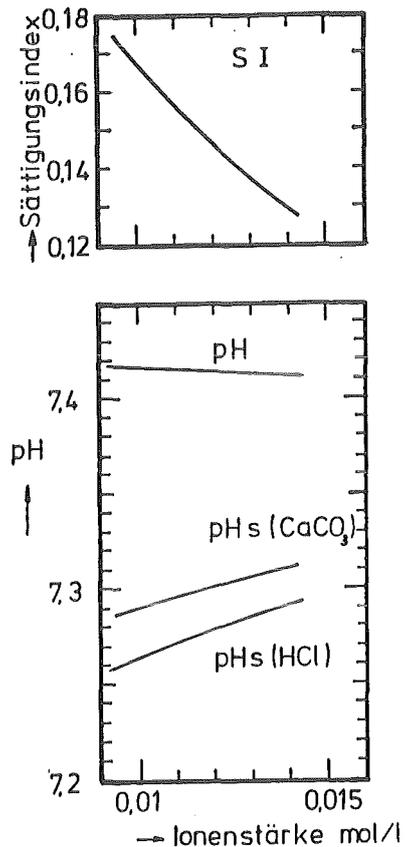


BILD 6.5-3

Einfluß der Ionenstärke auf den Calcit-Sättigungsindex und den Gleichgewichts-pH bei dem Trinkwasserbeispiel

- Einfluß der Ionenstärke auf den pH bei der Berechnung und Auswertung von Titrationsen

Der pH eines "normalen" Wassers hängt, wie die vorstehenden Ausführungen gezeigt haben, nur ganz wenig von der Ionenstärke ab. Dem entspricht, daß die Nichtberücksichtigung der Ionenstärkeveränderung bei der Auswertung von Titrationsdaten keinen praktisch irgendwie bedeutsamen Fehler verursacht. Die berechneten Daten  $m$  und  $t\text{CO}_3$  sind um weniger als 0,1 % falsch.

Berechnet man den pH des Trinkwasserbeispiels für eine Zugabe von 0,001 mol/l NaOH, so erhält man mit bzw. ohne Berücksichtigung der Ionenstärkeveränderung den pH-Wert 9,0558 bzw. 9,0550. Der "Fehler" ist 0,0008, also weit kleiner als der nach Abschnitt 5 zulässige Fehler ( $\Delta\text{pH} < 0,02$ ).

Für eine reine Kohlensäurelösung ergibt sich aber ein anderes Bild. Betrachtet man z.B. den resultierenden pH nach Zugabe von 0,01 mol/l NaOH zu einer 0,01M  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (25°C)

Ionenst.-Veränd. nicht berücksichtigt:	pH=8,330
Ionenst.-Veränd. berücksichtigt	: pH=8,248

so stellt sich der "Fehler" mit  $\Delta\text{pH} \approx 0,08$  als den Anforderungen nicht entsprechend heraus.

#### - Resümee

Die "Untersuchungen" über die Ermittlung und Auswirkung der Ionenstärke bei wasserchemischen Berechnungen ergeben:

- o Die richtige Ionenstärke kann nur bei vollständiger und richtiger Wasseranalyse berechnet werden.
- o Die "Näherungsformeln" zur Berechnung der Ionenstärke aus den Gesamtkonzentrationen, der Leitfähigkeit und dem Abdampfdruckstand sind nicht sehr verlässlich; der Fehler kann 10 % und mehr betragen.
- o Der Einfluß der Temperatur auf die Ionenstärke ist in der Größenordnung von 1 % je 10°C.

- o Beim Titrieren von "normalen" Wässern bis pH 4,2 bzw. 8,2 ändert sich die Ionenstärke um etwa 2 %. Berücksichtigt man das bei der Berechnung von m und  $t\text{CO}_3$  nicht, so ist der auftretende Fehler<sup>3</sup> praktisch völlig insignifikant.
- o Der pH eines "normalen" Wassers hängt nur sehr wenig von der Ionenstärke ab, nämlich in der Größenordnung von  $\Delta\text{pH} \approx 0,003$  für  $\Delta I/I \approx 10 \%$ .
- o Der Sättigungs-pH ist stärker von der Ionenstärke abhängig als der pH, für  $\Delta I/I = 10 \%$  liegt der Fehler aber noch unter  $\Delta\text{pH} = 0,01$ . Noch stärker hängt der Sättigungsindex von der Ionenstärke ab; für das Trinkwasserbeispiel ergab  $\Delta I/I = 10 \%$  ein  $\Delta\text{SI}$  von 0,011.
- o Betrachtet man Lösungen reiner schwacher Elektrolyte, z.B. von Kohlensäure, so sind die geschilderten Einflüsse signifikant, die Ionenstärke ändert sich beim Titrieren mit HCl oder NaOH erheblich, der berechnete pH nach "Reagenzzugabe" ist um mehr als  $\Delta\text{pH} = 0,02$  falsch.

Aus diesen Feststellungen ist zu folgern, daß für die meisten Fälle der Wasserwerkspraxis die Ionenstärke-Ermittlung sowie deren Veränderung mit der Temperatur und bei der Zugabe von "Reagenzien" keine signifikante Fehlerquelle ist. Die genannten Veränderungen können ohne Schaden bei Berechnungen unberücksichtigt bleiben. Sie zu berücksichtigen, erscheint sogar der Sachlage nicht angemessen, wenn sie wesentlich kleiner sind als die Unsicherheit der für die Rechnung verwandten "Ionenstärke" des Wassers.

Das gilt nicht, wenn man sozusagen "wasserwerks-untypische" Fälle wie reine Lösungen von schwachen Säuren oder Basen behandeln will. WASA2T soll aber auch derartige Fälle richtig berechnen können. Es soll ferner mit dem Programm MULTI/7/ kompatibel sein, das exakt rechnet. Deswegen, und weil WASA2T die heute mögliche, und nicht nur die für praktische Zwecke notwendige Genauigkeit der wasserchemischen Berechnungen realisieren soll, werden in WASA2T die "Veränderungen" der Ionenstärke berücksichtigt. Das hat die Komplexität des Programms wesentlich vergrößert, vor allem aber sind die Rechenzeiten bis zu zehn mal länger als es ohne diese "Zutat" der Fall wäre.

7. LITERATUR

- /1/ Standard Methods for the Examination  
of Water and Waste Water  
Am. Publ. Health Ass. 16.Aufl. Wash. 1985
- /2/ F.M.M.Morel  
Principles of Aquatic Chemistry  
Wiley Interscience NY 1983 S.137
- /3/ J.M.Edmont  
High precision determination of titration alkalinity and  
total carbon dioxide content of seawater by potentiometric  
titration  
Deep Sea Res. 17 (1970) 737-750
- /4/ M.D.Seymour, S.A.Schubert, S.W.Clayton, A.Fernando  
Variations in the Acid Content of Rain Water  
in the Course of a Single Precipitation  
Water, Air and Soil Poll. 10 (1978) 147-161
- /5/ G.Gran  
Determination of the Equivalence Point  
in Potentiometric Titrations  
Analyst 77 (1952) 661-671
- /6/ A.L.Bradshaw, P.G.Brewer, D.K.Shafer  
Measurements of total Carbon Dioxide  
and Alkalinity by potentiometric Titration  
in the GEOSECS Program  
Earth and Planetary Science Lett. 55 (1981) 99-115
- /7/ S.H.Eberle, E.Ch.Hennes, F.Dehnad  
Berechnung und experimentelle Prüfung eines  
komplexchemischen Modells des Rheinwassers  
Z.Wasser-, Abwasserforschung 15 (1982) 217-229
- /8/ A.Ruland  
Küster-Thiel Rechentafeln für die  
chemische Analytik  
W.de Gruiter 102.Auflage Berlin 1982
- /9/ N.Plummer, E.Busenberg  
The Solubilities of Calcite, Aragonite and Vaterite  
Geochim. Cosmochim. Acta 46 (1982) 1011-1040
- /10/ A.Truesdell, B.F.Jones  
WATEQ, A computer program for calculating  
chemical equilibria of natural waters  
J.Res. U.S. Geolog. Surv. 2 (1974) 233-248
- /11/ Deutsche Einheitsverfahren für Wasser-,  
Abwasser- und Schlammuntersuchung  
VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim

- /12/ H.S.Harned, R.A.Robinson  
A note on the Temperature Variation of the  
Ionisation Constant of Weak Electrolytes  
Trans.Farad.Soc. 36 (1940) 973-978
- /13/ T.Ackermann  
Aussagen über die Eigendissoziation des Wassers  
aus Molwärmemessungen gelöster Elektrolyte  
Z. Elektrochemie 62 (1958) 411-419
- /14/ W.Stumm, J.J.Morgan  
Aquatic Chemistry  
J.Wiley + Sons NY 1981
- /15/ H.Sontheimer, P.Spindler, U.Rohmann  
Wasserchemie für Ingenieure  
Engler-Bunte-Institut der  
Universität Karlsruhe  
Karlsruhe 1980
- /16/ R.G.Bates, B.R.Staples, R.A.Robinson  
Ionic Hydration and Single Ion Activities  
in unassociated Chlorides at High Ionic Strength  
Anal.Chem. 42 (1970) 867-871
- /17/ T.E.Larson, A.M.Buswell  
Calcium Carbonate Saturation and  
Alkalinity Interpretations  
J.Am.Water Works 34 (1942) 1667-1684
- /18/ M.R.Schock  
Temperature and Ionic Strength Corections  
to the Langelier Index-Revisited  
J.Am.Water Works Ass. 76 (1984) 72-76
- /19/ U.Hässelbarth  
Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in  
natürlichen Gewässern unter Berücksichtigung  
des Eigen- und Fremdelektrolyt-Einflusses  
gwf-wasser/abwasser 104 (1963) 89-93
- /20/ A.Grohmann  
Die Kohlensäure in den Deutschen Einheits-  
verfahren. II. Die Kalkaggressivität von Wasser  
VOM WASSER 37 (1971) 98-118
- /21/ K.S.Pitzer  
Thermodynamics of Electrolytes I. Theoretical  
Basis and General Equations  
J.Phys.Chem. 77 (1973) 268-277
- /22/ K.S.Pitzer, J.J.Kim  
Thermodynamics of Electrolytes V. Activity  
and Osmotic Coefficients for Mixed Elektrolytes  
J.Am.Chem.Soc. 96 (1974) 5701-5707

- /23/ R.Staples, R.L.Nuttall  
The Activity and Osmotic Coefficients of  
Aqueous Calcium Chloride at 298,15 K  
J.Phys.Chem.Ref.Data 6 (1977) 385-407
- /24/ C.W.Davies  
The Extent of Dissociation of Salts  
in Water Part VIII  
J.Chem.Soc (1938) 2093-2098
- /25/ J.C.Peiper, K.S.Pitzer  
Thermodynamics of aqueous carbonate  
Solutions including mixtures of sodium  
carbonate, bicarbonate and chloride  
J.Chem.Thermodyn. 14 (1982) 613-638
- /26/ J.Kjelland  
Individual activity coefficients of  
ions in aqueous solutions  
J.Am.Chem.Soc. 59 (1937) 1675-1678
- /27/ R.G.Bates, E.A.Guggenheim  
Report on the Standardisation of pH  
and related Terminology  
Int.J.Pure Appl.Chem. 1 (1960) 163-168
- /28/ W.J.Hammer, Y.-Ch.Wu  
Osmotic Coefficients and Mean Activity  
Coefficients of Uni-univalent Electrolytes  
in Water at 25°C  
J.Phys.Chem.Ref.Data 1 (1972) 1047-1099
- /29/ R.N.Goldberg  
Evaluated Activity on Osmotic Coefficients  
for Aqueous Solutions: Thirty-Six Uni-  
bivalent Electrolytes  
J.Phys.Chem.Ref.Data 10 (1981) 671-764
- /30/ G.G.Manov, N.J.Delollis, S.F.Acree  
Ionisation Constant of Boric Acid and  
the pH of certain Borax-chloride buffer  
solutions from 0° to 60°  
J.Res.Nath.Bur.Stand. 33 (1944) 287-306
- /31/ R.N.Goldberg, R.L.Nuttall  
Evaluated Activity and Osmotic  
Coefficients for Aqueous Solutions:  
The Alkaline Earth Metal Halides  
J.Phys.Chem.Ref.Data 7 (1978) 263-310
- /32/ R.G.Bates  
An Approach to Conventional Scales  
of Ionic Activity for the Standardisation  
of Ion-selection Electrodes  
Int.J.Pure Appl.chem. 37 (1974) 575-577

- /33/ R.G.Bates  
First Dissociation Constant of Phosphoric Acid  
from 0° to 60°C  
J.Res.Natl.Bur.Stand. 47 (1951) 127
- /34/ R.G.Bates, S.F.Acree  
pH of Aqueous Mixtures of Potassium-  
Dihydrogen-Phosphate and Disodium-  
Hydrogen-Phosphate at 0° to 60°C.  
J.Res.Natl.Bur. Stand. 34 (1945) 373-394
- /35/ A.K.Gosh, J.C.Prasad, B.Prasad  
Third Dissociation Constant of  
Phosphoric Acid from 283,15 K  
to 323,15 K  
J.Indian.Chem.Soc. 57 (1980) 1194-1199
- /36/ N.Bjerrum, A.Unmack  
The Dissociation Constants of Water,  
Phosphoric Acid, Citric Acid and Glycin  
Kgl. Danske Videnskab. Selskab Math.-fys.  
Medd. 9 (1929) 5-206
- /37/ R.N.Roy, J.J.Gibson, M.D.Wood, J.Ch.Peiper, K.S.Pritzer  
The first ionisation constant of carbonic acid  
in aqueous solutions including the activity  
coefficients of potassium bicarbonate  
J.Chem.Thermodynamics 15 (1983) 37/47
- /38/ T.J.Wolery  
Calculation of chemical equilibrium  
between aqueous solutions and minerals  
Lawrence Livermore Laboratory UCRL-52658 (1979)
- /39/ J.C.Westall, J.L.Zachary, F.M.M.Morel  
MINEQL, A computer program for the  
calculation of chemical equilibrium  
composition of aqueous systems  
Mass.Inst.Technology Technical Note 18 (1976)
- /40/ D.Maier, A.Grohmann  
Bestimmung der Ionenstärke natürlicher Wässer  
aus deren elektrischen Leitfähigkeit  
Z. Wasser-, Abwasserforschung 10 (1977) 9-12
- /41/ L.B.Yeatts, W.L.Marshall  
Apparent Invariance of Activity Coefficient  
of Calcium Sulfate at Constant Ionic  
Strength and Temperature  
J.Phys.Chem. 73 (1969) 81-90
- /42/ P.H.Kemp  
Chemistry of Natural Waters I  
Water Res. 5 (1971) 297-311

- /43/ D.K.Nordstrom et al.  
A Comparison of Computerized Chemical  
Model for Equilibrium Calculations  
in Aqueous Systems  
in E.A.Jenne: "Chemical Modelling in  
Aqueous Systems", ACS Symposium  
Series 93 Wash. 1979, S. 855-892
- /44/ R.G.Bates, G.D.Pinching, E.R.Smith  
pH Standards of High Acidity and High  
Alkalinity and the practical Scale of pH  
J.Res.Natl.Bureau of Standards 45 (1950) 418-429
- /45/ D.L.Sisterson, B.E.Wurfel  
Methods for reliable pH Measurements  
of Precipitation Samples  
Int.J.Env.Anal.Chem. 18 (1984) 143-165
- /46/ R.G.Bates  
Determination of pH  
J.Wiley + Sons NY 1964
- /47/ K.H.Khoo, Ch.-Y.Chan, T.K.Lim  
Thermodynamics of Electrolyte Solutions  
The System  $\text{HCl} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  at 298,15 K  
J.Sol.Chem. 6 (1977) 651-662
- /48/ R.E.Smith, A.E.Martell  
Critical Stability Constants Vol. 4  
Plenum Press NY 1976
- /49/ D.D.Perrin  
Ionisation Constants of Inorganic  
Acids and Bases in Aqueous Solutions  
Pergamon Press NY 1982
- /50/ R.G.Bates, G.D.Pinching  
Dissociation Constant of Aqueous Ammonia  
at 0° to 50° from E.m.f. Studies of the  
Ammonia Salt of a Weak Acid  
J.Am.Chem. Soc. 72 (1950) 1393
- /51/ R.L.Jacobson, D.Langmuir  
Dissociation Constants of Calcit and  
 $\text{CaHCO}_3^+$  from 0 to 50°C  
Geochim.Cosmochim. Acta 38 (1974) 301-318
- /52/ R.A.Pisingan, J.E.Singley  
Calculating the pH of Calcium  
Carbonate Saturation  
J.Am.Water Works.Ass. 77 (1985) 83-91
- /53/ E.J.Reardon, D.Langmuir  
Thermodynamic Properties of the  
Ion Pairs  $\text{MgCO}_3^\circ$  and  $\text{CaCO}_3^\circ$   
from 10 to 50°C  
Am.J.Sci. 274 (1974) 599-612

- /54/ R.M.Siebert  
The stability of  $\text{MgHCO}_3^+$  and  $\text{MgCO}_3^0$   
ion pairs from 10 to 90°C  
Ph.D-Thesis Univ. Missouri 1974
- /55/ R.P.Bell, J.H.B.George  
The incomplete Dissociation of some  
Thalious and Calcium Salts at  
different Temperatures  
Trans.Farad.Soc. 49 (1953) 619-627
- /56/ R.G.Ainsworth  
Dissociation Constant of Calcium  
Sulphate from 25 to 50°C  
J.Chem.Soc.Farad.Trans. 69 (1973)1028-1032
- /57/ S.Katayama  
Conductometric Determination of Ion-  
Association Constants for Magnesium and  
Nickel Sulfates in Aqueous Solution at  
various Temperatures between 0°C and 45°C  
Bull.Chem.Soc.Jap. 46 (1973)106-109
- /58/ A.Chughtai, R.Marshall, G.H.Nancollas  
Complexes in Calcium Phosphate Solutions  
J.Phys.Chem. 72 (1968) 208-211
- /59/ H.McDowell, W.E.Brown, J.R.Sutter  
Solubility Studies of Calcium  
Hydrogen Phosphate  
Inorg.Chem. 10 (1971) 1638-1643
- /60/ K.A.McGee, P.B.Hostetler  
Studies in the System  $\text{MgO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  IV  
Am.J.Sci. 275 (1975) 304-317
- /61/ A.W.Gardner, E.Glueckauf  
Thermodynamic Data of the Calcium  
Sulphate Solution Process  
between 0 and 200°C  
Trans.Farad.Soc. 66 (1970) 1081-1086
- /62/ T.M.L.Wigley  
Ion pairing and water quality measurements  
Canad.J.Earth Sci. 8 (1971) 468-476
- /63/ P.Van Rysselberghe, S.Eisenberg  
Activity Coefficients in Concentrated  
Aqueous Solutions of Strong Electrolytes  
Discribed by a Formula Containing the  
Mean Ionic Diameter as Single Parameter  
J.Am.Chem.Soc. 61 (1939) 3030-3037  
J.Am.Chem.Soc 62 (1940) 451-452
- /64/ H.J.Harned, B.B.Owen  
The physical Chemistry of Electrolyte Solutions  
Reinhold Publ.Comp. NY III.Auflage 1958

- /65/ S.V.Mattigod, G.Sposito  
Chemical Modelling of Trace Metal Equilibria  
in Contaminated Soil Solutions Using the  
Computer Program GEOCHEM in E.A.Jenne (Edt.)  
Chemical Modelling in Aqueous Systems  
Am. Chem. Soc. Symp.Ser. 93 Wash. 1979,S.837-856
- /66/ T.M.L.Wigleys  
Chemical Evolution of the System  
Calcite-Gypsum-Water  
Canad.J.Earth Sci.10 (1973) 306-315
- /67/ K.S.Pitzer, J.Olsen, J.M.Simonson  
R.N.Roy, J.J.Gibbons, L.Rowe  
Thermodynamics of Aqueous Magnesium  
and Calcium Bicarbonates and Mixtures  
with chloride  
J.Chem.Eng.Data 30 (1985) 14-17
- /68/ K.S.Pitzer in R.M.Pytkowitz (Edt.)  
"Activity coefficients in Electrolyte  
Solutions", CRC Press Boca Raton 1979  
Vol. 1, S. 157-208
- /69/ E. Hückel  
Zur Theorie konzentrierterer wässriger  
Lösungen starker Elektrolyte  
Phys. Z. 26 (1975) 93-147
- /70/ K.H.Khoo, C.-Y.Chan, T.K.Kim  
Thermodynamics of Electrolyte Solutions.  
The System HCl + CaCl<sub>2</sub> at 298,15 K  
J.Sol.Chem. 6 (1977) 651-662