



Wasser-Härte

Sonja Butkerei, WS 05/06; Tanja Sommer, WS 08/09; Firdevs Kesici, WS 15/16; Alexa Müller WS 23/24

Gliederung

1	Wasser-Härte	3
1.1	Beschreibung [9]	3
1.2	Herkunft des Begriffs	3
1.3	Einteilung	3
1.4	Entstehung	5
2	Ermittlung der Wasser-Härte	6
2.1	Angewandte Bestimmung in der Praxis	6
2.1.1	Entstehung der Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Erio-T-Komplexe	6
2.1.2	Titration mit Titriplex III und Entstehung der Magnesium- und Calcium-Kationen-Titriplex III-Komplexe	7
2.1.3	Titration-Ende	7
2.2	Berechnung	7
2.3	Versuch: Bestimmung der Gesamt-Härte mit Titriplex B [11]	8
3	Einfluss auf den Tee- und Bier-Geschmack	8
4	Einfluss auf die Waschleistung	9
5	Wasser-Enthärtung	10
5.1	Im Haushalt	10
5.2	In der Industrie	11
5.3	Ionen-Austauscher	11
5.4	Versuche zur Wasser-Enthärtung	12

Einstieg 1: Hart und weich. Jeder kennt diese Begriffe und weiß etwas damit anzufangen. Jedes Kind hat seine Erfahrungen damit gemacht. Wasser ist doch selbstverständlich weich, oder?

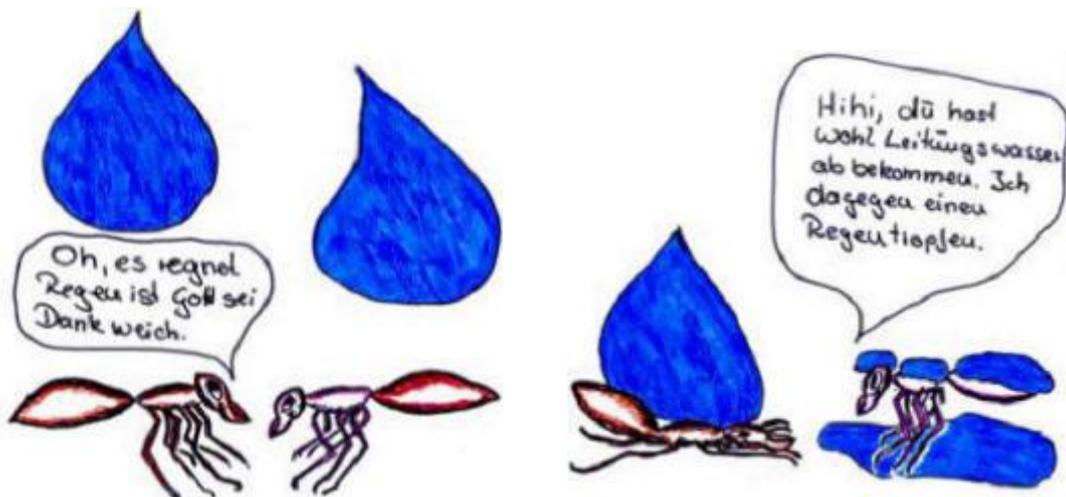


Abb. 1: Comic mit Ameisen (eigene Zeichnung)

Besonders dann ist man mit dem Problem - hartes Wasser - konfrontiert, wenn man einmal eine kaputte Waschmaschine hatte oder es mal wieder an der Zeit war, seinen Wasser-Kocher zu entkalken, bevor er den Geist aufgibt. Aber auch weiches Wasser hat seine Tücken.

Wenn man weiß, welche Inhaltsstoffe des Wassers für die Härte verantwortlich sind, kann man sich Möglichkeiten überlegen, damit umzugehen oder sie zu entfernen.

Einstieg 2: Der Fachmann Dieter Bürgy erklärt in dem Calgon Kult-Werbespot aus den 90er Jahren den Fernseh-Zuschauern wie Kalk-Ablagerungen die Wasch-Maschine kaputt machen können, indem zum Beispiel die Heiz-Spirale beschädigt wird. Er empfiehlt von Anfang an Calgon zu verwenden.

Calgon-Slogan: „Waschmaschinen leben länger mit Calgon“ [7]

Calgon ist nicht billig. Würde man verstehen, wie Calgon Kalk beseitigt, könnte schon ein Schüler sich einen eigenen Entkalker zusammenstellen.

Einstieg 3: „Die Qualität einer guten Tasse Tee hängt zu 20% vom Tee selbst und zu 80% vom verwendeten Wasser ab“ (Zitat von Zhang Dafu [8]). Die Wasser-Qualität ist entscheidend um gut schmeckenden Tee zuzubereiten. Meine Eltern können aus eigener Erfahrung bestätigen, dass das Leitungswasser aus unterschiedlichen Orten einen Einfluss auf den Tee-Geschmack hat. Sie haben sowohl in Kempten als auch in Bayreuth unter Verwendung desselben Tees, Tee zubereitet. Der Tee in Bayreuth hat ihnen besser geschmeckt als der in Kempten. Eine mögliche Ursache für die Veränderung des Tee-Geschmacks könnte die unterschiedliche Wasser-Härte des Bayreuther und Kemptener Wassers sein.

Um herauszufinden, auf welche Art und Weise der Härte-Grad des Wassers einen Einfluss auf den Tee-Geschmack hat, ist es wichtig zu wissen, was man unter der Wasser-Härte zu verstehen hat und wie man sie beeinflussen kann, damit meine Eltern auch in Kempten, die Möglichkeit haben gut schmeckenden Tee, insbesondere Schwarztee, zu trinken.

Einstieg 4: Matt, glanzlos, fettig- alles Eigenschaften, die einen unliebsamen „Bad-Hair-Day“ kennzeichnen. Dabei können viele Faktoren das Erscheinungsbild beeinflussen und so zu einem ungewollten Stil führen. Unter anderem auch das Wasser beim Haarewaschen. Dieser Einfluss kann je nach Struktur der Haare bereits bei geringeren Härte-Unterschieden festgestellt werden, da zum Beispiel dünnes Haar empfindlicher darauf

reagieren kann. Auffälliger kann der Unterschied dagegen im Urlaub ausfallen, da in Deutschland das Leitungswasser eine sehr hohe Qualität aufweist. Doch warum ist ein Unterschied nach dem Haarewaschen zu erkennen? Worin kann sich Leitungswasser aus verschiedenen Quellen unterscheiden? Die Antwort lautet: in der Wasserhärte.

1 Wasser-Härte

1.1 Beschreibung [9]

Die Gesamt-Härte des Wassers setzt sich aus der temporären Härte (Carbonat-Härte) und der permanenten Härte (Nicht-Carbonat-Härte) zusammen. Die Gesamt-Härte bezeichnet die Konzentration an Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} -Ionen. Die letzten beiden sind wegen sehr geringer Konzentration weniger von Bedeutung und werden daher vernachlässigt.

Unter der **temporären Härte** versteht man den Gehalt an Calciumhydrogencarbonat und Magnesiumhydrogencarbonat im Wasser. In der Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur liegt ein Gleichgewicht zwischen Hydrogencarbonat-Ionen und Carbonat-Ionen sowie gelöstem CO_2 vor. Man spricht hier vom Carbonat-Hydrogencarbonat-Gleichgewicht. Durch das Erhöhen der Temperatur liegt das Gleichgewicht eher auf der Seite des gelösten CO_2 , sodass ein Teil der Ionen als schwer lösliches Calcium- bzw. Magnesiumcarbonat ausfällt. Durch das Erniedrigen des pH-Wert auf unter 7 liegt das Gleichgewicht eher auf der anderen Seite, sodass der Kalk „gelöst“ wird und die Ionen hydratisiert werden.

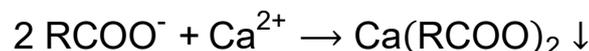


Die **permanente Härte** wird durch die im Wasser gelösten Sulfate, Nitrate und Chloride verursacht. Man spricht auch von der bleibenden Härte, da sie permanent ist und nicht durch Erhitzen bzw. Kochen beseitigt werden kann. Beispiele:

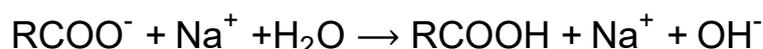


1.2 Herkunft des Begriffs

Historisch gesehen geht der Begriff der Wasser-Härte auf das Tast-Gefühl beim Waschvorgang zurück. Hartes Wasser bildet mit den Seifen enthaltenen Natrium- oder Kalium-Salzen der Carbonsäuren schwer lösliche Kalkseifen ($\text{Ca}(\text{RCOO})_2$). Die Seifen-Lösung fühlt sich dadurch „hart“ an.



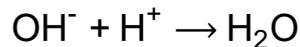
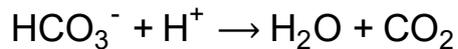
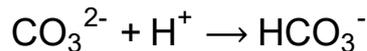
Sind keine oder nur wenige Härte-Bildner vorhanden, überwiegt das weiche Tast-Gefühl der OH^- -Ionen.



1.3 Einteilung

In der Vergangenheit wurde die Carbonat-Härte mit Hilfe der Titration des Wassers mit einer Säure bis zu einem pH-Wert von 4,3 annähernd ermittelt. Danach wurde der Wert mit 2,8 multipliziert. Heutzutage gibt man die Säure-Kapazität bis zu $\text{pH} = 4,3$ an. Es handelt sich hierbei um das Säure-Bindungsvermögen, d. h. jene Menge an Säure (z. B.

mmol HCl), die für eine vollständige Umsetzung in 1 Liter Wasser mit gelösten CO_3^{2-} - bzw. HCO_3^- - und OH^- -Ionen benötigt wird.



Die deutschen Härte-Grade sind in der Praxis sehr verbreitet. Es gibt noch weitere veraltete Angaben wie mval/L oder andere Bezeichnungen. Mit Hilfe folgender Tabelle können die Härte-Grade ineinander umgerechnet werden.

	Härte c(Ca^{2+} und Mg^{2+}) [mmol/L]	Härte [mval/L]	CaCO_3 [ppm]	[°dH]
Härte c(Ca^{2+} und Mg^{2+}) [mmol/L]	1	2	100	5,6
Härte [mval/L]	0,5	1	50	2,8
CaCO_3 [ppm]	0,01	0,02	1	0,056
[°dH]	0,1786	0,357	17,85	1

Tab. 1: Umrechnungs-Tabelle, verändert [10]

- 1 mmol/L an Ca^{2+} = 40,08 mg/L an Ca^{2+} = 56,08 mg/L an CaO
- 1 mmol/L an Mg^{2+} = 24,305 mg/L an Mg^{2+}
- 1°dH= 7,1 an Ca^{2+} = 10 mg/L an CaO= 17,8 mg/L an CaCO_3
- 1°dH= 428 an Mg^{2+} = 7,14 mg/L an MgO

Zahlenmäßig wird die Wasser-Härte als Stoffmengen-Konzentration der Erdalkali-Ionen angegeben. Seit dem 4. Mai 2007 gilt eine neue Einteilung der Wasser-Härte in bestimmte Härte-Bereiche. Die Angabe in Ziffern wurde abgeschafft und die Anzahl der Härte-Bereiche auf drei nämlich auf „weich“, „mittel“ und „hart“ beschränkt. Die obere Grenze für weiches Wasser wurde auf 8,4°dH angehoben und die früheren Härte-Bereiche „hart“ und „sehr hart“ wurden zu einem Härte-Bereich zusammengefasst. Eine weitere Neuerung stellt die zu °dH alternative Bezeichnung „mmol Calciumcarbonat je Liter“ dar.

Härte-Bereich	Gesamt-Härte (Ca ²⁺ und Mg ²⁺) [mmol/L]	Gesamt-Härte [°dH]
weich	0 – 1,25	0 – 7
mittel	1,25 – 2,5	7 – 14
hart	2,5 – 3,75	14 – 21
sehr hart	> 3,75	> 21

Tab. 2: Alte Einteilung der Härte-Bereiche

Härte-Bereich	CaCO ₃ [mmol/L]	Gesamt-Härte [°dH]
weich	0 – 1,25	< 8,4
mittel	1,25 – 2,5	8,4 - 14
hart	< 2,5	< 14

Tab. 3: Aktuelle Einteilung der Härte-Bereiche seit 4. Mai 2007

In Deutschland gibt es unterschiedliche Härte-Grade in den Städten. Welchen Härte-Grad das Wasser in der jeweiligen Stadt hat hängt davon ab, woher sie ihr Wasser bezieht. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über Wasser-Härten in verschiedenen bayrischen Städten.

Härte-Bereich	Stadt	Gesamt-Härte [°dH]
weich	Bayreuth	< 8,4
weich	Weiden	8,1
mittel	Kempten	8,4 – 14
mittel	Nürnberg	12,6
hart	München	15,2
hart	Regensburg	17
hart	Pegnitz	19
hart	Würzburg	37

Tab. 4: Härte-Bereiche für das Wasser ausgewählter Städte in Bayern

1.4 Entstehung

Die Härte-Bildner (Ca²⁺ und Mg²⁺) werden nach und nach aus Gesteinsschichten gelöst, durch die das Regen-Wasser ins Grund-Wasser fließt. Dies geschieht durch Salpetersäure im sauren Regen oder aus der Nitrifikation (bakterieller Oxidations-Prozesse) oder durch Kohlenstoffdioxid im Regen-Wasser (Bildung von Kohlensäure).

Weiches Wasser (0 – 4°dH) findet sich somit in Gebieten mit Basalt- und Sandstein oder Granit-Böden. Ziemlich hartes Wasser mit 12 – 18°dH oder höher entsteht bei Boden-Formationen aus Kalk (CaCO₃), Gips (CaCO₃*2 H₂O) oder Dolomit (CaMg(CO₃)₂).

Beispiel: Lösen von Kalk (CaCO₃) durch Kohlenstoffdioxid im Regen-Wasser (CO₂)



Bei Raum-Temperatur und pH-Werten im Neutral-Bereich liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Hydrogencarbonats (HCO₃⁻). Das Calcium- und Magnesiumhydrogencarbonat

sind leicht löslich im Wasser. Bei Veränderung der Bedingungen, wie z. B. durch Temperatur-Erhöhung, verringert sich die Löslichkeit von CO_2 im Wasser. Durch das Entweichen von CO_2 werden Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat abgeschieden, die schwer löslich im Wasser sind. Dies kann man beobachten als Ablagerungen von Kalk, z. B. an der Heiz-Spirale einer Waschmaschine, am Boden eines Wasser-Kochers, im Wasch-Becken oder am Duschkopf. Durch Kochen oder Erhitzen des Wassers kann somit die temporäre Wasser-Härte, deshalb auch die Bezeichnung, reduziert bzw. ausgeschalten werden.



Abb. 2: Kalk-Ablagerung am Boden eines Wasser-Kochers

2 Ermittlung der Wasser-Härte

2.1 Angewandte Bestimmung in der Praxis

Die Gesamt-Härte wird durch eine komplexometrische Titration bestimmt.

2.1.1 Entstehung der Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Erio-T-Komplexe

Die zu untersuchende Wasser-Probe wird mit einer Indikator-Puffer-Tablette (Indikator: Eriochromschwarz T) und einigen Tropfen konz. Ammoniak-Lösung versetzt. Der Indikator Eriochromschwarz T (Erio T) wird deprotoniert und bildet mit den Calcium- und Magnesium-Ionen rote Chelat-Komplexe.

Im Bild steht M für Ca^{2+} oder Mg^{2+} .

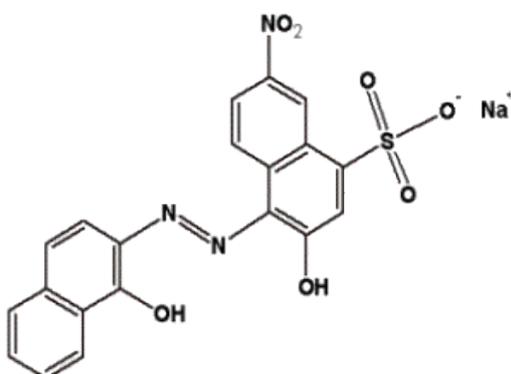


Abb. 3: Erio T

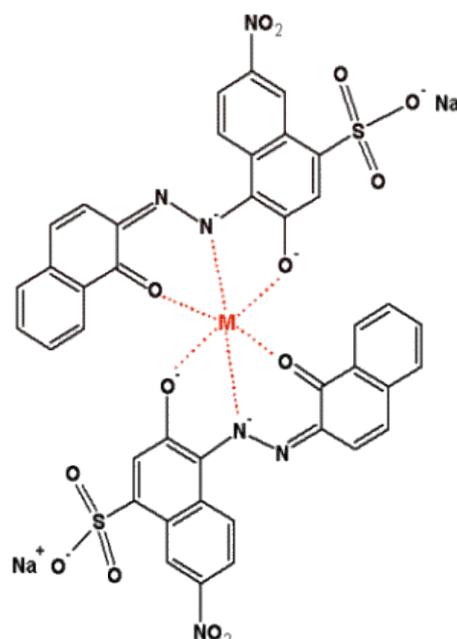


Abb. 4: roter Erio T-Komplex

2.1.2 Titration mit Titriplex III und Entstehung der Magnesium- und Calcium-Kationen-Titriplex III-Komplexe

Nun wird mit EDTA-Na₂ (Ethyldiamintetraessigsäure-Dinatriumtetraessigsäure-Dinatriumsalz, Handelsname: Titriplex III mit c = 0,01 mmol/L) titriert. Das Titriplex III bildet mit Ca²⁺ und Mg²⁺ im Verhältnis 1:1 neue Komplexe, indem die weniger stabilen Eriochromschwarz T Komplexe zerstört werden. Die neu entstandenen Titriplex III-Komplexe haben durch die sechs Bindungs-Stellen des Titriplex III an das Zentral-Atom M (Mg oder Ca) eine oktaedrische Anordnung.

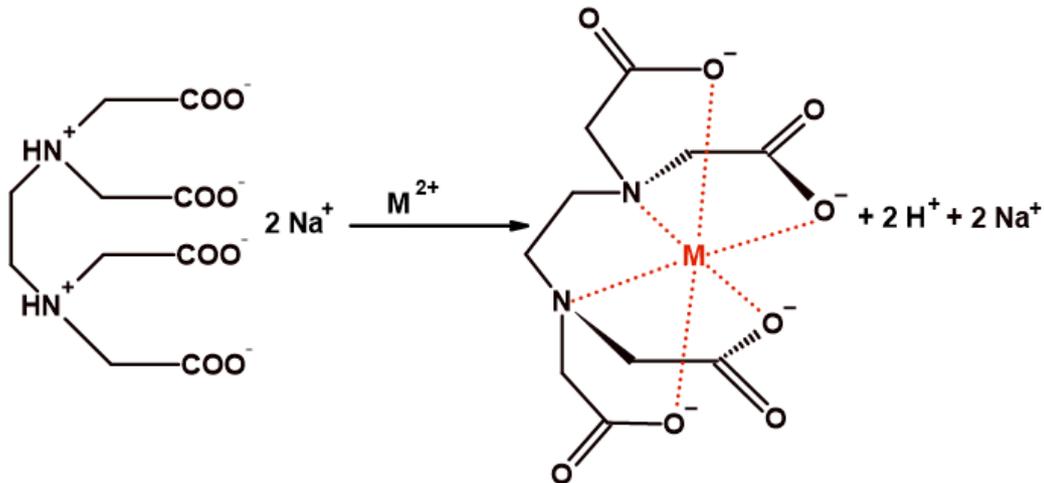


Abb. 5: Bildung des EDTA-Komplexes

2.1.3 Titrations-Ende

Das Ende der Titration wird dadurch angezeigt, dass nur Calcium- bzw. Magnesium-Kationen-Titriplex III-Komplexe vorliegen und die Wasser-Probe folglich die Farbe des freien Indikators nämlich blaugrün vorweist.

2.2 Berechnung

Die Gesamt-Härte, also die Konzentration an Calcium- und Magnesium-Kationen, wird berechnet als Calcium-Konzentration.

Allgemeine Formel:

$$c = \frac{n}{V}$$

c= Stoffmengen-Konzentration

n= gelöste Stoffmenge

V= Volumen der Lösung

Titriplex III bildet mit Ca²⁺ und Mg²⁺ Metall-Komplexe im Verhältnis von 1:1. Die Stoffmengen-Konzentration der Calcium-Ionen errechnet sich daher folgendermaßen

$$c(\text{Ca}^{2+}) = V_T * \frac{c_T}{V}$$

V_T= Verbrauch an Titriplex III

c_T= Konzentration von Titriplex III (0,01 mmol/L)

V= Volumen der eingesetzten Wasser-Menge

Um von mmol/L auf °dH zu kommen, muss mit 5,6 multipliziert werden, da 1 mmol/L Ca^{2+} 5,6°dH entspricht.

2.3 Versuch: Bestimmung der Gesamt-Härte mit Titriplex B [11]

Die Gesamt-Härte kann auch wesentlich schneller nach folgender Versuchs-Beschreibung ermittelt werden. Hier wird nicht Titriplex III mit einer Konzentration von 0,01 mmol/L, sondern Titriplex B verwendet. Die Konzentration von Titriplex B ist so eingestellt, dass 1 mL Verbrauch dieser Lösung bei der Titration genau 1°dH entspricht, vorausgesetzt man untersucht eine Proben-Menge von 100 mL.

Experiment: Bestimmung der Gesamt-Härte mit Titriplex B

Material:

- Erlenmeyerkolben, 250 mL
- Magnetrührer, regelbar
- Magnetrührstäbchen und –Entferner
- Stativ, Büretten-Klemme
- Messzylinder, 100 mL
- Trichter
- Pasteur-Pipette, Hütchen
- Bürette, 50 mL

Chemikalien:

- **Titriplex B**-Lösung
- **Wasser** mit ca. 25°dH (künstlich)
- **Indikator-Puffer**-Tabletten

- **Ammoniak**-Lösung
w= 25% (konz.)
CAS-Nr.: 1336-21-6



Gefahr

H290, H314, H335, H400
P260, P273, P280, P301+P330+P331,
P303+P361+P353, P305+P351+P338

Durchführung: Man gibt 100 mL Wasser in den Erlenmeyerkolben, löst darin unter kräftigem Rühren die Indikator-Puffer-Tablette und gibt einige Tropfen Ammoniak-Lösung zu (Ammoniak im Abzug handhaben), bis sich der Indikator nach rot verfärbt. Mit Hilfe der Bürette tropft man langsam die Titriplex B-Lösung zu, bis ein Farbumschlag nach grün eintritt.

Beobachtung: Farbumschlag nach grün.

Interpretation: 1 mL Verbrauch entspricht 1°dH (bei Titriplex B-Lösung mit Konzentration von 0,0178 mmol/L und Proben-Menge von 100 mL).

Quelle: Merck Aquaquant Anleitung zu den Chemikalien-Ansätzen.

3 Einfluss auf den Tee- und Bier-Geschmack

In hartem Wasser, wie z. B. das aus Kempten, binden Mg^{2+} und Ca^{2+} , die in höherer Konzentration vorliegen, vermehrt an die Polyphenole, die im Tee enthalten sind. Dadurch werden die Gerbstoffe (Tannine) ausgefällt. Der Tee enthält einen unangenehmen pelzigen Geschmack und es bildet sich ein unappetitlicher Film auf der Oberfläche des Tees. Daher kann sich das Aroma des Tees nicht entfalten. Weicheres Wasser, wie das aus Bayreuth, eignet sich daher besser, da hier aufgrund der geringeren Konzentration an Mg^{2+} und Ca^{2+} nahezu keine Gerbstoffe ausfallen. Infolge dessen kann sich das Aroma des Tees frei entfalten und somit zu einem besseren Geschmack führen. [8, 12, 13]

Die Wasser-Härte scheint neben dem Tee auch beim Bier einen Einfluss auf den Geschmack zu haben. Das Brau-Wasser spielt eine entscheidende Rolle bei der Herstellung von Bier. Für die Bier-Brauerei ist die Carbonat-Härte von größerer Bedeutung als die

Nicht-Carbonat-Härte. Bei einem Pilsner, das ein relativ helles und hopfenreiches Bier darstellt, wirkt sich die Carbonat-Härte nachteilig auf den Geschmack aus, daher erfordert diese Art von Bier sehr weiches Wasser mit einer Carbonat-Härte die 3°dH nicht übersteigen sollte. Ein dunkleres, wenig gehopftes Bier hingegen kann mit härterem Wasser, mit einer Carbonat-Härte um die 14°dH gebraut werden. [4]

4 Einfluss auf die Waschleistung

Auch beim Waschen kann die Wasserhärte eine größere Rolle spielen.

Zur Demonstration, wie sich Waschmittel bei einer unterschiedlichen Härte verhält, kann ein einfacher Versuch verwendet werden.

Experiment: Untersuchung der Wasserhärte [30]

Materialien:

- Erlenmeyerkolben
- Pipette

Chemikalien:

- **Leitungswasser** von unterschiedlichen Quellen
- **Seifenlösung** (nach Boutron-Boudet)
- **Destilliertes Wasser**

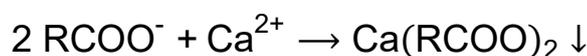
Durchführung: Das destillierte Wasser und das Leitungswasser aus verschiedenen Quellen, hier aus Bayreuth und Ebing (Landkreis Bamberg), wird jeweils in einem Erlenmeyerkolben gefüllt. Es wird dabei die gleiche Menge verwendet (hier ca. 50ml). Die Seifenlösung wird dann zu jedem Erlenmeyerkolben tropfenweise hinzugegeben (hier 20 Tropfen), wobei auf die gleiche Menge zu achten ist.

Beobachtung: Beim destillierten Wasser ist eine sofortige Schaumbildung zu erkennen. Beim Leitungswasser ist eine Trübung zu erkennen.

Im Vergleich des Leitungswassers aus den beiden Orten ist ein Unterschied in der Trübung zu erkennen. So zeigt das Wasser aus Ebing eine stärkere bis hin zur Bildung kleiner, weißer „Klumpen“.

Interpretation: Im Leitungswasser sind unter anderem Ca^{2+} -Ionen gelöst. Diese reagieren mit den Tensiden des Waschmittels, zum Beispiel mit dem Carboxylat-Rest des hydrophoben Teils eines anionischen oder amphoteren Tensids. Zusammen reagieren sie zu einem schwer löslichen Calciumsalz, das als Niederschlag ausfällt. Dieser weiße Niederschlag ist im Versuch als Trübung zu erkennen.

Es findet die folgende Reaktion statt:



Je mehr der Ionen im Wasser enthalten sind, desto mehr Kalkseife fällt aus, sodass die Trübung stärker vorhanden ist, bis hin zur Bildung kleiner „Klumpen“. Wenn immer mehr Seifenlösung hinzugegeben wird, würde es irgendwann, trotz der Trübung, zur Schaumbildung kommen. Zu diesem Zeitpunkt hat sich ein Gleichgewicht zwischen den Ionen und den Tensid-Molekülen eingestellt, sodass bei weiterer Zugabe ein Überschuss an Tensiden vorliegt. Durch diesen kommt es dann zur Schaumbildung und das Waschmittel kann seine Waschleistung entfalten.

Da im destillierten Wasser keine Ionen vorhanden sind, kommt es nicht zur Kalkbildung, sodass sich der Schaum sofort bilden kann.

Der Versuch ist im Folgenden dargestellt, wobei der Unterschied der Versuchsergebnisse gut zu erkennen ist.

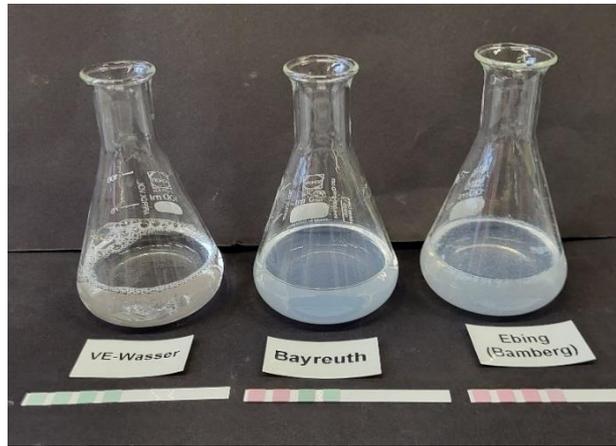


Abb. 6: Mit Boutron-Boudet-Seifenlösung versetztes Wasser unterschiedlicher Härte

Zur Verifizierung der Ergebnisse wurde zusätzlich die Wasserhärte des Wassers mit den entsprechenden Teststreifen ermittelt. Diese funktionieren analog zu dem in Kapitel 2 thematisierten Prinzip. Außerdem wurden die genauen Werte recherchiert. Die Einteilung der Werte erfolgt dabei gemäß dem Unterpunkt 1.3.

Für das Leitungswasser aus Bayreuth (südlich des Roten Mains) wurde eine Härte von mehr als 7°dH gemessen, was den 8 bis 10°dH als Angabe der Stadtwerke entspricht [32]. Es ist als weiches Wasser einzustufen.

Der Teststreifen ergab bei dem Leitungswasser aus Ebing (Landkreis Bamberg) einen Wert kleiner als 21°dH und stimmt auch hier mit dem angegebenen Wert der Gemeinde überein [33]. Dabei handelt es sich um hartes Wasser.

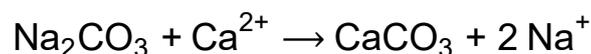
5 Wasser-Enthärtung

5.1 Im Haushalt

In der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts durften folgende Substanzen in der Küche einer Hausfrau nicht fehlen:

- Seife zum Waschen
- Sand zum Scheuern
- Soda zum Enthärten von Wasser

Seit Jahrtausenden stellt die Wasser-Härte beim Waschen von verschmutzter Wäsche ein mehr oder minderes Problem dar. „weiches“ Wasser überzeugte mit seiner enormen Reinigungs-Wirkung als „normales“ Wasser. Die einzigen bekannten Waschmittel waren Pottasche (K_2CO_3) als Pflanzen-Asche und Soda (Na_2CO_3) aus z. B. Soda-Seen bzw. anderen Soda-Vorkommen. In hartem Wasser setzten sich unlösliche Ca- bzw. Mg-Seifen an die Gewebe-Fasern ab. Das reduziert die Wasch-Leistung und lässt die Wäsche ergrauen. Als Soda nicht mehr so teuer war, konnte man diesen Stoff zum Enthärten von Wasser benutzen und somit an Seife sparen. Man fühlte, wie viel nötig war. Das Wasser musste „glitschig“ sein.



Würden wir heute auf „natürliche Seifen“ zurückgreifen, hätten wir die gleichen Probleme. Heutzutage werden synthetische Wasch-Substanzen benutzt, die abhängig vom Härte-Grad des Wassers funktionieren. Zu hartes Wasser ist auch ein Problem für Maschinen und Rohr-Leitungen. Wenn hartes Wasser z. B. in einem Wasser-Kocher oder einer Heißwasser-Anlage erhitzt wird, setzt sich der Kalk auf dem Heiz-Stab ab. Mit jedem

weiteren Erhitzen, von neu zugeführtem hartem Wasser, wird der Kalk-Mantel immer dicker bis zur kompletten Verkalkung. Der Heiz-Stab selbst überhitzt sich, geht mit der Zeit kaputt und muss ersetzt werden. Das Auswechseln von einem defekten Heiz-Stab ist mit hohen Kosten verbunden. Ebenso würden auch die Rohr-Leitungen wegen hartem Wasser verkrusten. Da liegt des Rätsels Lösung sehr nahe. Man benutzt Wasser mit einem sehr niedrigen Salz-Gehalt oder komplett entsalztes Wasser. Sehr weiches Wasser hat keine Puffer-Wirkung und somit einen sehr labilen pH-Wert. Es würde die Rohr-Systeme korrodieren lassen. Eine gewisse Härte von 2,8°d sorgt für eine Kalk-Rost-Schutzschicht, die weitere Korrosionen verhindert. [5, 14]

5.2 In der Industrie

Langsam-Entcarbonisierung nach Soiné:

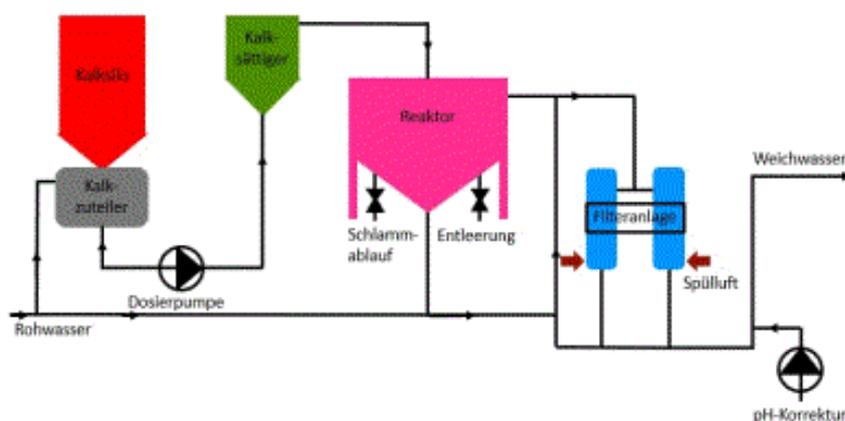
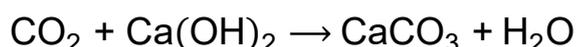
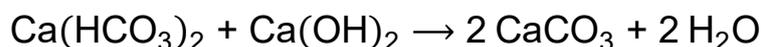


Abb. 7: Schma nach Soiné, verändert [5, 15]

Für dieses Enthärtungs-Verfahren werden alkalische Stoffe (meistens $\text{Ca}(\text{OH})_2$) verwendet. Dieser Stoff sorgt dafür, dass HCO_3^- und die freie Kohlensäure neutralisiert und als CaCO_3 ausgefällt werden.



Um den Härte-Grad um 1°dH zu reduzieren, sind 20,85 g an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nötig. Dieses Teil-Enthärtungs-Verfahren führt zu keiner Aufsalzung. Bei vermehrter Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kann neben Ca^{2+} auch Mg^{2+} ausgefällt werden. Die eigentliche Reaktion dauert nur wenige Minuten. Die Entsorgung des wasserreichen Kalk-Schlammes durch Sedimentation beträgt mehrere Stunden. Deshalb benötigt die Industrie große und komplexe Anlagen. Meistens kann eine vollständige Abtrennung von Kalk nicht bewirkt werden, weshalb noch zusätzlich Schnell-Filter benötigt werden. Zum Abschluss wird der pH-Wert kontrolliert, da er meist über dem pH-Wert der Kalk-Sättigung liegt. Falls nötig wird der pH-Wert durch Zugabe von Säure bzw. Misch-Wasser abgesenkt. [5]

5.3 Ionen-Austauscher

Ionen-Austauscher aus Kunst-Harzen bestehen aus einem lockeren 3d-Gerüst, in das saure Sulfonat-Gruppen SO_4^{2-} (Kationen-Austauscher) mit Protonen H^+ als Gegen-Ionen und basische Ammonium-Gruppen NH_4^+ (Anionen-Austauscher) mit Hydroxid-Ionen OH^- als Gegen-Ionen eingebaut sind. Beim Durchleiten von „nicht-entionisiertem Wasser“ durch den Kationen-Austauscher werden die Kationen (Mg^{2+} , Ca^{2+}) im Wasser gegen die Protonen ausgetauscht. Analog dazu werden im Anionen-Austauscher die Anionen (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) im Wasser gegen Hydroxid-Ionen ausgetauscht. Nach dem Austausch von

allen Ionen erhält man „entionisiertes Wasser“. Die Regeneration des Kationen-Austauschers erfolgt mit starken Säuren (HCl) und die des Anionen-Austauschers mit einer starken Lauge (NaOH) und beruht auf dem Prinzip von Le Chatelier (Prinzip des kleinsten Zwangs). [6, 16]

Eine weitere Möglichkeit zur Wasser-enthärtung über einen Ionen-Austausch, bietet das Alumosilikat Zeolith, das als Kationen-Austauscher zum Einsatz kommt.

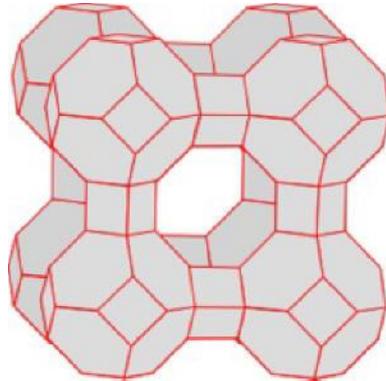


Abb. 8: Struktur von Zeolith A [17]

Zeolithe weisen eine mikroporöse Gerüst-Struktur auf und gehören zu den Gerüst-Silikaten. Sie bilden räumliche Gitter aus SiO₄-Tetraedern. Da sich die Tetraeder an jeder Verbindungs-Linie ein O₂-Atom teilen, fallen auf jedes Si-Atom je 2 O₂-Atome. In diesem Falle ergibt sich eine neutrale Gerüst-Ladung, da Silicium die Oxidationsstufe +4 aufweist. Da jedoch die Si-Atome in den Tetraedern stets zu einem Teil durch Al-Atome ersetzt werden, erzeugt somit jedes Al-Atom, dass eine Oxidationsstufe von +3 aufweist, eine negative Ladung. Diese negative Gerüst-Ladung wird durch Kationen wie Natrium, die in den gleichförmigen Poren und Kanälen adsorbiert werden, ausgeglichen. Mit Hilfe von Zeolith als Kationen-Austauscher, kann man die im Wasser enthaltenen Kationen, die dann in gelöster Form in diesem Kanal-System vorliegen, relativ leicht gegen Härte bildende Calcium-Kationen im Wasser austauschen und somit die Wasser-Härte herabsetzen. [18]

5.4 Versuche zur Wasser-enthärtung

Experiment 1: Wasser-enthärtung mit Zeolith A

Material:

- 2 Bechergläser
- Wasser-Härte-Test-Stäbchen
- Glas-Stab

Chemikalien:

- **Zeolith A**
- **Leitungswasser** aus Städten mit unterschiedlicher Wasser-Härte (hier: Bayreuth und Kempten)

Durchführung: Jeweils 100 mL Bayreuther- bzw. Kemptener-Wasser werden in ein Becherglas gegeben. Wasser-Härte-Stäbchen werden jeweils für eine Sekunde in das jeweilige Wasser getaucht. Wasser der Wasser-Härte-Stäbchen wird abgeschüttelt. Anschließende Ermittlung der Wasser-Härte durch Abgleich mit der Farb-Skala. Jeweils 1 g Zeolith werden in das jeweilige Wasser gegeben und mit dem Glas-Stab umgerührt. Erneute Bestimmung der Wasser-Härte wie oben.

Beobachtung: Nach der Enthärtung mit Zeolith zeigt sowohl das Bayreuther-Wasser als auch das Kemptener-Wasser eine Erniedrigung der Gesamt-Härte.

Interpretation: Die Ca^{2+} -Ionen des Wassers werden in den Poren und Kanälen des mikroporösen Gerüsts des Zeoliths, im Austausch gegen andere Kationen (z. B. Na^+) adsorbiert, wodurch das Wasser enthärtet wird.

Experiment 2: Nachweis von hartem bzw. weichem Wasser mit CO_2

Material:

- Becherglas

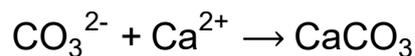
Chemikalien:

- Leitungswasser
- Kohlenstoffdioxid (g)

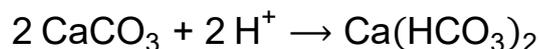
Durchführung: CO_2 wird in ein Becherglas mit Leitungswasser eingeleitet. Anschließend erfolgt die Enthärtung des Wassers mit Hilfe eines Kationen-Austauschers. Nach der Enthärtung wird erneut CO_2 eingeleitet.

Beobachtung: Zu Beginn der CO_2 -Einleitung zeigt sich eine Trübung des Wassers. Nach weiterem Einleiten von CO_2 verschwindet die Trübung. Nach der Enthärtung zeigt sich bei erneuter Einleitung von CO_2 keine Trübung.

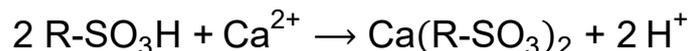
Interpretation: Ursache für die Trübung ist die bei der Reaktion von Ca^{2+} und dem eingeleiteten CO_2 entstehende schwerlösliche Calciumcarbonat.



Nach weiterem Einleiten von CO_2 entsteht das leicht im Wasser lösliche Calciumhydrogencarbonat, wodurch die Trübung verschwindet.



Mit Hilfe des Kationen-Austauschers werden die härte-bildenden Kationen wie Ca^{2+} gegen Protonen ausgetauscht.



Nach der Enthärtung zeigt sich bei erneuter CO_2 -Einleitung keine Trübung, da das Wasser durch den Kationen-Austauscher enthärtet wurde, d. h. weicher wurde.

Zusammenfassung: Obwohl das Wasser aus unterschiedlichen Quellen gleich aussieht, können unterschiedlich viele Ionen darin gelöst sein. Unterschieden wird dabei in permanente und temporäre Härte. Die Härte wird in $^\circ\text{dH}$ angegeben und kann anhand dessen in „weich“, „mittel“ und „hart“ eingeteilt werden. Der Unterschied im Härte-Grad entsteht dadurch, dass das Wasser je nach Ursprung durch unterschiedliche Gesteinsschichten fließt, wo die Ionen in Lösung gehen. Bestimmt werden kann die Wasserhärte über komplexometrische Titration. Diesem Prinzip folgen auch die handelsüblichen Teststreifen.

Im Alltag kann die Wasserhärte zum Beispiel auf Getränke wie Tee oder Bier einen Einfluss haben. Auch bei Haushaltsgeräten wie die Waschmaschine spielt sie eine große Rolle. Zum einen hat sie Einfluss auf das Waschmittel und zum anderen kann sie sich auch negativ auf die Langlebigkeit der Maschine auswirken. Deshalb ist es teilweise notwendig die Wasserhärte zu reduzieren. Im Haushalt kann das unter anderem durch Wasserfilter passieren, in der Industrie sind Entcarbonisierungs-Anlagen oder Ionen-Austauscher notwendig.

Abschluss 1: Man sucht schon lange nach Alternativen zur chemischen Wasser-Enthärtung. Eine Möglichkeit ist die physikalische oder auch magnetische Wasser-Enthärtung. Mit Hilfe eines Magnetes wird das Wasser behandelt. Durch das Magnet-Feld werden die sich ablagernden Kalk-Kristalle so umstrukturiert, dass sie sich nicht mehr ineinander verhaken können. Somit kann die Kalk-Schicht nicht wachsen, welche jede Maschine vernichten würde. Ob und wie dieses Vorhaben wirklich funktioniert ist nicht sicher. [10]

Abschluss 2: Wir wissen jetzt was genau Wasch-Maschinen früher sterben lässt. Doch welches Lebens-Elixier ist in Calgon enthalten, welches Dieter Bürgy so anpreist? Es sind synthetische Zeolithe, die eine Gitter-Struktur mit Kanälen und Hohl-Räumen besitzen. Zeolithe wirken als Kationen-Austauscher. Sie setzen die Wasser-Härte herab, indem sie Na^+ freisetzen und die Härte-Bildner Ca^{2+} und Mg^{2+} in die frei gewordenen Hohl-Räume aufnehmen.

Abschluss 3: Die Gesamt-Härte des Wassers setzt sich aus der temporären und permanenten Härte zusammen. Die temporäre Härte kann man durch das Abkochen von Wasser in Form von Kalk ausfällen. Die permanente Härte kann man jedoch nur durch den Einsatz eines amphoteren Ionen-Austauschers beseitigen. Durch die Beseitigung der härte-bildenden Ionen wie z. B. Magnesium und Calcium fallen keine Gerbstoffe im Tee mehr aus, dadurch kann sich das Aroma des Tees frei entfalten. Somit lautet meine Empfehlung an meine Eltern sich einen Wasser-Filter zur Wasser-Enthärtung zu besorgen, um gut schmeckenden Schwarztee auch in Kempten genießen zu können.

Abschluss 4: Das veränderte Erscheinungsbild der Haare nach dem Haarewaschen ist also auf die unterschiedlich entfaltete Waschleistung des Shampoos zurückzuführen.

Dieses wird durch die Wasserhärte des genutzten Wassers beeinflusst. Die Haare konnten also nicht vollständig von Verunreinigungen und Talg befreit werden. Je höher die Menge an gelösten Teilchen, desto mehr Waschmittel ist nötig, bis die Waschleistung entfaltet werden kann. Eine hohe Wasserhärte sorgt in Verbindung mit dem Waschmittel für das Ausfallen von Kalkseife, sodass die Wirkung zunächst nicht erzielt werden kann. Durch die Nutzung von Wasserfiltern kann dem entgegengewirkt werden. Auch die Verwendung von speziellen Shampoos oder auch eine Essig- oder Zitronenspülung kann positiv auf die Waschleistung wirken, da durch sie das Ausfallen der Kalkseifen reduziert wird.

Quellen:

1. Böhme, Uwe: Anorganische Chemie für dummies, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2019
2. Hütter, Leonhard A.: Wasser und Wasseruntersuchung. Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, Verlag Sauerländer, Aarau, 1994
3. Klein, Helmut Alfongs; Latscha, Hans Peter: Anorganische Chemie. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996
4. Küst, Armin: Moderne Biersorten. Schriftliche Hausarbeit, Universität Bayreuth, 1996
5. Mutschmann, Johann: Taschenbuch der Wasserversorgung. 13. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden, 2002
6. Prof. Dr. Josef Breu: AC-II-Skript (Themenbereich Sauerstoff). WS2014/2015
7. <https://www.youtube.com/watch?v=HUI6YVYex58>; (03.08.2016)
8. <https://www.tee-versandhandel.com/de/wasserqualitaet>; (03.08.2016) (Quelle verschollen, 23.12.2020)
9. <https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie/artikel/wasserhaerte>; (03.08.2016)
10. <http://www.gwup.org/infos/themen/87-paratechnologien/721-kalk-dasgespenst-in-derwasserleitung>; (03.08.2016)

11. [Konzeption von Experimenten und ihr Einsatz](#) (Schulversuche); Experiment 11.3 Bestimmung der Gesamt-Härte mit Titriplex; (23.12.2020)
12. <http://www.gruenertee.de/inhaltsstoffe/polyphenole-im-gruenen-tee/>; (03.08.2016)
13. http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/experimente/ktk/tee_gerbstoffnachweis.htm; (03.08.2016)
14. <https://de.wikipedia.org/wiki/Wasserh%C3%A4rte>; (03.08.2016)
15. <http://www.trinkwasserspezi.de/enthaer2.htm>; (03.08.2016)
16. <https://de.wikipedia.org/wiki/Ionenaustauscher>; (03.08.2016)
17. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/03/Zeolith_A-Struktur.png/220px-Zeolith_A-Struktur.png; (29.07.2016)
18. http://www.uni-kiel.de/anorg/bensch/lehre/Dokumente/versuch_p1_zeolith_a.pdf; (03.08.2016) (Quelle verschollen, 30.12.2023)
19. <http://www.calgon.de/>; (03.08.2016)
20. <https://de.wikipedia.org/wiki/Ethylendiamintetraessigs%C3%A4ure>; (03.08.2016)
21. https://de.wikipedia.org/wiki/Eriochromschwarz_T; (03.08.2016)
22. <https://www.stadtwerke-bayreuth.de/energie-wasser/wasser/wasserqualitaet-versorgungsgebiet/>; (03.08.2016)
23. <http://www.chemieunterricht.de/dc2/haerte/>; (03.08.2016)
24. <https://www.n-ergie.de/privatkunden/produkte/wasser/analysewerte.html>; (03.08.2016)
25. <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserh%C3%A4rte>; (03.08.2016)
26. <http://www2.tu-berlin.de/~itc/Prakikums-Skripte/Physiker-Praktikum/skript01.pdf>; (26.01.2008) (Quelle verschollen 12.10.2009)
27. <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/haerte/>; (Quelle verschollen 04.01.2006)
28. <http://www.wwa-bt.bayern.de/trinkwasser/seiten/trinken.htm>; (Quelle verschollen 17.01.2006)
29. <https://www.chemie.de/lexikon/Wasserh%C3%A4rte.html>; (27.12.2023)
30. <https://dblay.de/experimente/zuhause/wasserhaerte-tensid>; (27.12.2023)
31. <https://www.lockenbox.com/blogs/waschen-pflegen/kalkhaltiges-wasser-haare#:~:text=W%C3%A4hrend%20weiches%20Wasser%20deine%20M%C3%A4hne,waschen%2C%20leidet%20auch%20die%20Kopfhaut.>; (27.12.2023)
32. [Wasserhärte in Bayreuth ermitteln | Stadtwerke Bayreuth \(stadtwerke-bayreuth.de\)](#); (30.12.2023)
33. [Wasserqualität - Rathaus & Service \(markt-rattelsdorf.de\)](#); (30.12.2023)