

## **Komplex: Bestimmung der Wasserhärte - Komplextometrische Titration**

### **1 Aufgabenstellung**

Der Begriff "Härte" zur Charakterisierung bestimmter Eigenschaften eines Wassers ist aus wissenschaftlicher Sicht nicht nötig, in der Praxis kommt ihm jedoch eine erhebliche Bedeutung zu. So versteht man unter der **Härte eines Wassers** seinen Gehalt an Calcium-, Magnesium-, Strontium- und Bariumionen. Die beiden letzteren können infolge ihrer zumeist sehr geringen Konzentration in Trink- und Betriebswässern (Brauchwässern), für die der Begriff der Härte von Bedeutung ist, vernachlässigt werden. Insgesamt spielt die Menge an gelösten **Calciumsalzen** die dominierende Rolle, das Vorkommen von Magnesiumsalzen in höheren Konzentrationen ist meist örtlich bedingt (Nähe von Salzlagertstätten oder des Meeres).

Historisch gesehen ist der Begriff der Wasserhärte auf das Verhalten des Wassers beim Waschvorgang mit fettsauren Seifen zurückzuführen. Hartes Wasser schäumt mit Seife schlecht und führt zur Abscheidung schwerlöslicher Ca-Mg-Seifen auf dem Gewebe, auch die Haut wird von hartem Wasser schlecht benetzt. Moderne Waschmittel werden durch Zusatz geeigneter Enthärtersubstanzen in ihrer Waschwirkung kaum beeinträchtigt.

Bei zahlreichen industriellen und gewerblichen Prozessen darf das Wasser keine oder nur eine geringe Härte aufweisen. Der infolge des Einsatzes harten Wassers sich ausbildende Belag z.B. in Eisenrohren von Heißwasserleitungssystemen bewirkt zwar einen Korrosionsschutz, kann jedoch zu völliger Rohrverkrustung führen. Unter den in Dampfkesseln herrschenden Bedingungen bildet hartes Wasser Kesselstein, der nicht nur zu erheblichen Wärmeverlusten, sondern beim Abspringen des Belages auch zu Kesselexplosionen führen kann.

Andererseits gibt es industrielle Bereiche, wo ein bestimmter Salzgehalt des eingesetzten Wassers erwünscht ist (Lebensmittelindustrie, Bauwesen). So können z.B. zu weiche Wässer infolge ihres hohen Lösevermögens zur hydrolytischen Zersetzung der Zementphasen und damit zur Zerstörung der Bausubstanz führen.

In medizinischer Hinsicht besteht bis heute noch relative Unklarheit über die Korrelation *Härte des Wassers – Herz-/Kreislaufkrankheiten*. Im allgemeinen gilt jedoch eher zu weiches als zu hartes Wasser als gesundheitsgefährdend, da es leichter Schwermetallspuren zu mobilisieren vermag (zum Beispiel aus dem Rohrnetz). Wasser mittlerer Härte mit einem hohen Gehalt an Hydrogencarbonat schmeckt frisch und ist als Trinkwasser hervorragend geeignet.

#### **1a) Komplextometrische $\text{Ca}^{2+}$ -Bestimmung mit 0,01 M EDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T**

#### **1b) Bestimmung der Gesamthärte von Wässern**

#### **1c) Bestimmung der Carbonathärte**

### **2 Theoretische Grundlagen**

Da in Frankreich, in England und in der BRD unterschiedliche Definitionen für die Wasserhärte zur Anwendung kamen, wurde im Zuge einer EG-weiten Vereinheitlichung dieser Begriff neu gefasst und nur noch auf den *Gehalt der Calcium- und Magnesiumionen* bezogen.

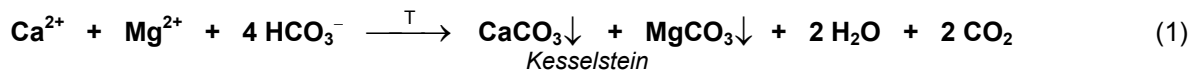
**Unter der Wasserhärte versteht man die Stoffmengenkonzentration der  $\text{Ca}^{2+}$  - und  $\text{Mg}^{2+}$  - Ionen  $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  in mmol pro Liter (DIN 38409-H 6).**

Im allgemeinen besteht die Gesamthärte zu 70...85 % aus der Calcium- und entsprechend zu 30...15% aus der Magnesiumhärte.

Eine sehr verbreitete und häufig angewendete Unterteilung der Wasserhärte, die sowohl in der Wasserwirtschaft als auch im Bauwesen nach wie vor eine wichtige Rolle spielt, orientiert sich an den vorhandenen Anionen. Man unterscheidet zwischen der Carbonat- und der Nichtcarbonathärte.

### Carbonathärte (temporäre Härte):

Die Carbonathärte (KH) ist jener Anteil an Calcium- und Magnesiumionen, für den in der Volumeneinheit eine äquivalente Konzentration an Hydrogencarbonationen vorliegt. Die KH ist durch Kochen entfernbar.



### Nichtcarbonathärte (permanente Härte oder Resthärte):

Die Nichtcarbonathärte ( NKH ) ist der nach Abzug der KH von der Gesamthärte gegebenenfalls verbleibende Rest an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen, der vor allem aus der Auflösung von Sulfaten (z.B. aus  $\text{CaSO}_4$ ) und Chloriden (z.B.  $\text{CaCl}_2$ ) stammt. Die NKH lässt sich *nicht* durch Kochen entfernen.

Die Bestimmung der Wasserhärte gehört zu den häufigsten Routinebestimmungen sowohl im analytischen als auch im technischen Bereich. In Deutschland wird die Wasserhärte oft noch in **Grad deutscher Härte** °dH bzw. °d angegeben. Es gilt:

$$1 \text{ °dH} = 10 \text{ mg CaO (bzw. 7,14 mg MgO) in 1 Liter Wasser .}$$

Die Problematik dieser Festlegung besteht darin, dass die Konzentration an Härtebildnern auf den Gehalt an CaO zurückgeführt wird, obwohl diese Verbindung überhaupt kein Wasserinhaltsstoff ist. Soll also für eine konkrete Problemstellung die Härte des Wassers bestimmt und DIN-gerecht angegeben werden, so kommt nur die Stoffmengenkonzentration der Härtebildner (berechnet als Calcium) in mmol pro Liter in Betracht. Da diese Größe häufig nicht anschaulich genug ist, sollte die Angabe °dH zusätzlich erfolgen.

Nach der geforderten Angabe der Wasserhärte in mmol/l (1 mmol ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ )/l = 5,6 °dH ) ergeben sich folgende **Härtebereiche**:

Härtebereich	$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \text{l H}_2\text{O}$	° dH
1 (weich)	< 1,3 mmol	< 7
2 (mittelhart)	1,3 - 2,5 mmol	7 - 14
3 (hart)	2,5 - 3,8 mmol	14 - 21
4 (sehr hart)	> 3,8 mmol	> 21

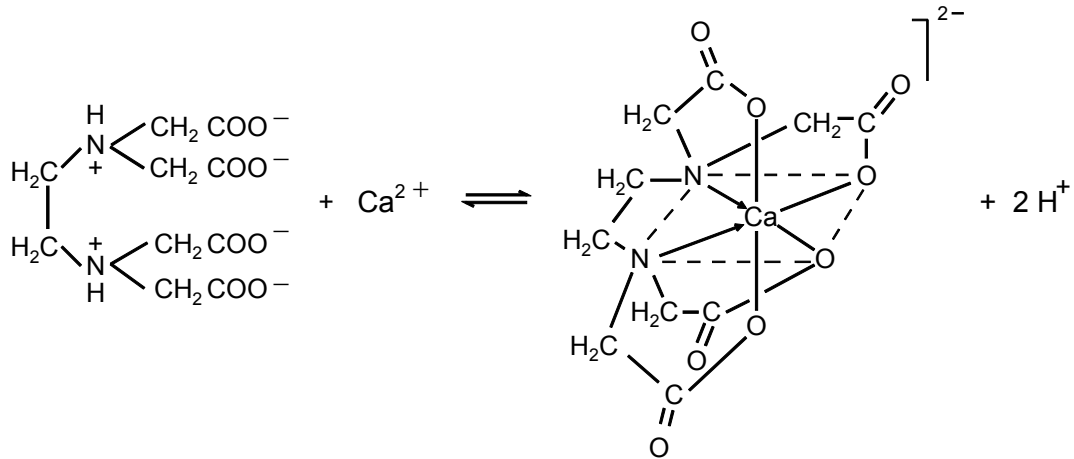
Da in der Regel die Menge an  $\text{Mg}^{2+}$  im Vergleich zur  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration im Wasser klein ist und beide Kationen analytisch zusammen bestimmt werden, wird der Gehalt an Magnesium üblicherweise nicht gesondert ausgewiesen, sondern dem Gehalt an  $\text{Ca}^{2+}$  zugerechnet.

Komplexbildende Reaktionen besitzen in der quantitativen Analyse große Bedeutung. Die **Komplexometrie** als Methode der Volumetrie ermöglicht die quantitative Bestimmung zahlreicher Metallkationen in wässriger Lösung durch Titration.

Während bei der im Praktikumskomplex "Redox- und Fällungstitration" durchgeführten Titration das zu bestimmende Ion in eine schwerlösliche Verbindung überführt wird (Fällung), erfolgt bei der komplexometrischen Titration die Bestimmung des jeweiligen Kations durch Komplexbildung. Die zur Komplexbildung geeigneten Substanzen werden als **Komplexbildner oder Komplexone** bezeichnet.

Es sind meist Salze von Aminopolycarbonsäuren, die mehrere zur Koordination befähigte Sauerstoff- und Stickstoffatome enthalten. Das in diesem Praktikumskomplex verwendete Komplexon ist das Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure, Dinatrium-Ethylendiamintetraacetat; Abk. **EDTA**). EDTA ist für die meisten zwei- und dreiwertigen Metallionen ein ausgezeichneter Komplexbildner. Deshalb müssen vor der analytischen Bestimmung von Erdalkalimetallionen in Wasser störende Metalle chemisch entfernt werden. Dies geschieht durch Zugabe von Natriumsulfid in alkalischer Lösung, die eventuell entstehenden Metallsulfide sind gegen den Komplexbildner beständig.

Der sechszählige Ligand EDTA bildet mit Erdalkalimetallionen bei pH = 10 einen 1:1-Komplex. Das bedeutet: Auf 1 Mol  $\text{Ca}^{2+}$  kommt 1 Mol EDTA.



Vor der eigentlichen Titration wird der Untersuchungslösung ein sogenannter **Metallindikator** zur Erkennung des Äquivalenzpunktes zugegeben. Metallindikatoren sind Farbstoffe, die mit Metallionen farbige Metall-Indikator-Komplexe bilden. Im Falle der komplexometrischen Bestimmung von **Calcium** wird der Farbstoff **Eriochromschwarz T** verwendet, der mit  $\text{Ca}^{2+}$  einen weinroten Calcium-Indikator-Komplex bildet.

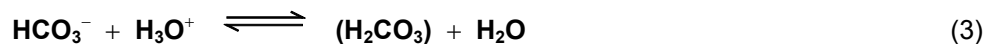
Bei der nachfolgenden Titration mit dem Komplexbildner EDTA bilden die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen einen Ca-EDTA-Komplex, der stabiler als der vorliegende Ca-Indikator-Komplex ist. Es läuft eine Ligandenaustauschreaktion ab. Der anfangs am Metall komplex gebundene Farbstoffligand wird im Verlauf der Titration sukzessiv durch EDTA verdrängt. Die Farbe des freigesetzten Indikators, die sich von der des Calcium-Indikator-Komplexes unterscheiden muss, zeigt den Äquivalenzpunkt an.

*Komplexometrische Bestimmung von  $\text{Ca}^{2+}$  mit Eriochromschwarz als Indikator:*



Da bei der Komplexbildung Wasserstoffionen frei werden, muss zur Einhaltung eines pH-Wertes von pH=10 eine Pufferlösung eingesetzt werden. Erhöht man den pH-Wert über 12, so fällt vorhandenes Magnesium quantitativ als Hydroxid aus und der Anteil an Calciumionen kann separat bestimmt werden (*Kalkhärte*).

Bei der **acidimetrischen Bestimmung der Carbonathärte** läuft folgende Säure-Base-Reaktion ab:



Die gebildete Kohlensäure zerfällt, das Kohlendioxid entweicht aus der Lösung, so dass die Umsetzung vollständig zugunsten der Endprodukte verläuft.

Die Titration erfolgt, analog wie im Praktikumskomplex **Säure-Base-Titration** beschrieben, mit 0,01 M HCl gegen einen Mischindikator (Methylrot/Bromkresolgrün 1 : 5).

### 3 Hinweise zur Versuchsdurchführung

#### 3.1 Komplexometrische $\text{Ca}^{2+}$ -Bestimmung

##### a) Übung:

Vorlegen von 10 ml 0,01 M Calciumchloridlösung in einem Weithals-erlenmeyerkolben und verdünnen mit dest. Wasser auf etwa 100 ml. Nach Zugabe von 5 ml Ammoniak-Pufferlösung (pH = 10) und 1 Spatelspitze Eriochromschwarz T wird mit 0,01 M EDTA-Lösung bis zum Umschlag des Indikators von weinrot nach kornblumenblau titriert.

**Beachte:** Das verbrauchte Volumen an Maßlösung (EDTA) muss am Äquivalenzpunkt exakt dem Volumen an vorgelegter Calciumchloridlösung entsprechen!

##### b) Analyse:

Für die analytische Bestimmung des Calciumgehalts einer Lösung wird der ausgegebene Maßkolben bis zur Eichmarke (100 ml) mit dest. Wasser aufgefüllt und **intensiv durchgeschüttelt**. Mittels Pipette werden jeweils 10 ml der Lösung in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt und wie unter a) beschrieben titriert.

*Mindestens 3 Titrations durchföhren!*

##### c) Auswertung:

$$1 \text{ ml } 0,01 \text{ M EDTA-Lösung} = 0,4 \text{ mg } \text{Ca}^{2+} = 1,11 \text{ mg } \text{CaCl}_2$$

#### 3.2 Komplexometrische Bestimmung der Gesamthärte

Wasserproben (ca. 0,5l) können von den Studenten mitgebracht und untersucht werden!

Exakt 50 ml (Pipette verwenden!) des zu untersuchenden Wassers werden mit etwa 50 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und anschließend mit 2-3 Tropfen 1%iger Natriumsulfidlösung ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) versetzt. Nach Zugabe von 5 ml Ammoniak-Pufferlösung und 1 Spatelspitze Eriochromschwarz T wird analog 3.1 mit 0,01 M EDTA-Lösung titriert. Der erhaltene Wert ist durch eine zweite Titration zu bestätigen.

##### Auswertung:

$$1 \text{ ml } 0,01 \text{ M EDTA-Lösung} = 0,01 \text{ mmol } \text{Ca}^{2+} = 0,56 \text{ mg } \text{CaO}$$

$$10 \text{ mg } \text{CaO} = 1 \text{ }^\circ\text{dH}$$

Geben Sie die Gesamthärte in mmol / Liter und  $^\circ\text{dH}$  an! Beachten Sie, dass die Titration mit einem Probevolumen von 50 ml vorgenommen wurde!

Der vorhandene Magnesiumanteil wird bei dieser Titration summarisch miterfasst und ist demzufolge im Analysenergebnis im Calciumwert enthalten.

Der durch Titration ermittelte Wert der Gesamthärte ist anschließend mit dem Härtegrad zu vergleichen, der mit Hilfe eines **ausgegebenen Teststreifens** näherungsweise ermittelt wurde!

#### 3.3 Acidimetrische Bestimmung der Carbonathärte

Exakt 50 ml des zu untersuchenden Wassers (Pipette verwenden!) werden mit 5 Tropfen Mischindikator versetzt und anschließend mit 0,01 M HCl bis zum Indikatorumschlag von blaugrün (türkis) nach grau (ohne Rot- oder Blaustich!) titriert.

Eine zweite Bestimmung ist durchzuführen!

**Auswertung:**

$$1 \text{ ml } 0,01 \text{ M HCl} = 0,61 \text{ mg HCO}_3^- = 0,2 \text{ mg Ca}^{2+} = 0,005 \text{ mmol Ca}^{2+} = 0,28 \text{ mg CaO.}$$

Geben Sie den Gehalt an Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) in mg / l sowie die Härte des Wassers in °dH und in mmol  $\text{Ca}^{2+}$  / Liter an!

**4 Kontrollfragen**

- 4.1** Welche Härte besitzt eine Wasserprobe, die in 100 ml 210 mg  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  (gesättigtes Gipswasser) enthält? Geben Sie die Härte in mmol/l und in °dH an !
- 4.2** Ein Wasser enthält 200 mg  $\text{Ca}^{2+}$  und 48,6 mg  $\text{Mg}^{2+}$  im Liter. Welche Härte besitzt das Wasser in mmol/l und in °dH ?
- 4.3** Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Titration der Carbonathärte mit Salzsäure! Wie würde die Gleichung lauten, wenn statt Salzsäure Schwefelsäure verwendet würde? Verallgemeinern Sie die beiden Reaktionsgleichungen!
- 4.4** Nennen Sie 4 Möglichkeiten bzw. Methoden zur Wasserenthärtung. Welche chemischen Reaktionen laufen bei ihrer Anwendung ab? (Mögliche Reaktionsgleichungen formulieren!) Was versteht man unter der "Vollentsalzung des Wassers" ? Warum ist vollentsalztes Wasser für die menschliche Ernährung nicht geeignet?
- 4.5** Lackmuspapier zeigt in einer wässrigen  $\text{KHCO}_3$  – Lösung eine Blaufärbung. Warum? Formulieren Sie die erklärende Reaktionsgleichung!
- 4.6** Wie kann man toxische Schwermetallionen aus belastetem Abwasser entfernen?

**5 Arbeitsschutz im chemischen Praktikum**

Für die in diesem Versuchskomplex durchzuführenden Laborarbeiten, insbesondere den **Umgang mit Gefahrstoffen**, gelten die folgenden, in der Arbeitsschutzunterweisung erläuterten, *Betriebsanweisungen (BA) nach §20 Gefahrstoffverordnung*:

1. Arbeitsplatzbezogene BA (Allgemeine Laborordnung des Praktikumlabor)
2. Stoffbezogene BA für die laut Praktikumsvorschrift verwendeten Stoffe und Zubereitungen

**Die Betriebsanweisungen sind Bestandteil der Versuchsvorschrift und hängen im Labor aus!**

**Erste Hilfe** bei Unfällen wird durch das Lehrpersonal organisiert.

**Ersthelfer:** Frau Dipl-Chem. U. Greif

**Literatur:**

- G.Jander, E.Blasius; Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, S.Hirzel Verlag, Stuttgart 1995.
- H.-G. Henning, W. Jugelt, G. Sauer; Praktische Chemie, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1991.
- D.Flottmann, D.Forst , H.Roßwag; Chemie für Ingenieure, Springer Verlag 2003.
- R.Pfestorf, H.Kadner; Chemie – ein Lehrbuch für Fachhochschulen, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main 2000.