

4.3 Weitere wichtige Parameter

Neben Kläranlagen- und Metallparametern gibt es noch weitere chemische Parameter, die in der Wasser- und Abwasseranalytik von Interesse sind. Der pH-Wert ist von entscheidender Bedeutung bei sämtlichen chemischen sowie biologischen Abläufen. Aber auch der Härtegrad des Wassers ist gerade in der Industrie nicht zu vernachlässigen.

Nützliches Hintergrundwissen, Hinweise zur Probenvorbereitung und Konservierung sowie Reaktionsgrundlagen zu den Parametern Härte und pH werden nachfolgend erläutert.

4.3.1 Härte

Als Gesamthärte oder Wasserhärte bezeichnet man die Summe der Konzentrationen aller in der wässrigen Probe gelösten Erdalkali-Ionen.

$$GH = \sum[Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}]$$

Da jedoch Strontium- sowie Barium-Ionen nur in Spuren enthalten sind und deswegen eine untergeordnete Rolle als Härtebildner spielen, wurde die Definition nach DIN 38409-H6 konkretisiert. Nach dieser Norm zeichnet sich die Härte nur noch durch die Stoffmengenkonzentration an Calcium- und Magnesium-Ionen in mmol/L aus. Der Anteil an Calcium-Ionen (Ca^{2+}) ist dabei im Allgemeinen höher gelegen (etwa 70-85%) als der Anteil an Magnesium-Ionen (Mg^{2+}). Je „härter“ ein Wasser ist, desto höher ist der gesamte Anteil an gelösten Erdalkali-Ionen.

Früher wurde die Härte auch in Grad deutscher Härte anstatt in mmol/L (SI-Einheit) angegeben. Diese Einheit bezog sich auf Calciumoxid (CaO), wobei 1 °d formal 10 mg Calciumoxid in 1 Liter Wasser entsprechen. Andere Härtebildner wie Magnesium wurden äquivalent definiert (1 °d = 7,19 mg/L). Die Umrechnung von Grad deutscher Härte in die SI- und andere verwendete Einheiten ist in nachfolgender Tabelle aufgeführt:

°d	°e	°f	mg/L CaO	mg/L CaCO ₃	mmol/L CaCO ₃
1	1,3	1,8	10	18	0,18
2	2,5	3,6	20	36	0,36
3	3,8	5,4	30	54	0,54
4	5,0	7,1	40	71	0,71
5	6,3	8,9	50	89	0,89
6	7,5	10,7	60	107	1,07
7	8,8	12,5	70	125	1,25
8	10,0	14,3	80	143	1,43
9	11,3	16,1	90	161	1,61
10	12,5	17,8	100	178	1,78

Tabelle 9: Umrechnung Grad deutsche Härte in SI- und andere verwendete Einheiten

Allgemein bezeichnet man Wasser mit einer Gesamthärte von bis zu 7 °d als weich, bis 11 °d als mittelhart und über 12 °d als hart.

Die Gesamthärte setzt sich aus zwei verschiedenen, unterschiedlich definierten Bereichen zusammen:

Carbonathärte (temporäre Härte)

Als Carbonathärte bezeichnet man den Anteil an Magnesium- und Calcium-Ionen, für den äquivalente Stoffmengen an Hydrogencarbonat in der Lösung vorliegen. Im Unterschied zur permanenten Härte kann diese durch simples Erhitzen entfernt werden. Dem zu Grunde liegt eine temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht):



GH = Gesamthärte
 Ca^{2+} = Calcium-Ionen
 Mg^{2+} = Magnesium-Ionen
 Sr^{2+} = Strontium-Ionen
 Ba^{2+} = Barium-Ionen



HCO_3^- = Hydrogencarbonat-Ion
 $CaCO_3$ = Calciumcarbonat („Kesselstein“ oder „Kalkstein“)

In Anwesenheit von kohlensäurehaltigem Wasser, welches sich durch CO₂ und Wasser bildet, geht Kalkstein (CaCO₃) unter Bildung von Calciumhydrogencarbonat in Lösung. Durch Erhitzen wird das Gleichgewicht jedoch in die umgekehrte Richtung, auf die Seite des sogenannten „Kesselsteins“ verschoben, Calciumcarbonat fällt aus.

Je höher der Anteil der gelösten Carbonate im Wasser, desto größer ist die Pufferkapazität (pH-Wert Stabilität) des Wassers. Sehr weiche Wässer (z. B. destilliertes Wasser) weisen hingegen eine sehr geringe Pufferkapazität auf, was zu Beeinträchtigungen bei Messungen führen kann. Sehr harte Wässer führen hingegen zur Bildung von Kalk und Kalkseifen, wie man sie auch häufig im Alltag (Wasserkocher, Kaffeemaschine) findet. Diese Ablagerungen kommen durch das gebildete Calciumcarbonat zustande.

Durch die in wässrigen Proben enthaltenen Hydrogencarbonate und die gute Pufferkapazität bleibt der pH-Wert stabil, auch bei Eintrag von Säuren bzw. Basen:



HCO₃⁻ = Hydrogencarbonat-Ion

H₂CO₃ = Kohlensäure

CO₂ = Kohlenstoffdioxid

CO₃²⁻ = Carbonat-Ion



Gleichbedeutend mit dem Begriff der Carbonathärte ist der Begriff der Säurekapazität oder dem Säurebindungsvermögen und der Alkalinität. Die Bestimmung erfolgt titrimetrisch mit Salzsäure gegen den sogenannten *p*-Wert (*p* = Phenolphthalein) und den *m*-Wert (*m* = Methylorange).

Im ursprünglichen Sinne wurde die Carbonathärte (häufig als °d angegeben) als Säurekapazität mit der Einheit [mmol/L] bzw. im Fischzuchtbereich als Säurebindungsvermögen (SBV) mit der Einheit [mval/L] angegeben. Dieser Wortursprung rührt von der Pufferkapazität des Wassers gegenüber Säuren und der damit verbundenen pH-Stabilität über einen bestimmten pH-Bereich her.

Es handelt sich also bei Carbonathärte, Säurekapazität und Säurebindungsvermögen um identische Begriffe, die lediglich in den verschiedenen Anwendungsgebieten unterschiedlich gebraucht werden können.

Carbonathärte = Säurekapazität = SBV (≙ Säurebindungsvermögen)

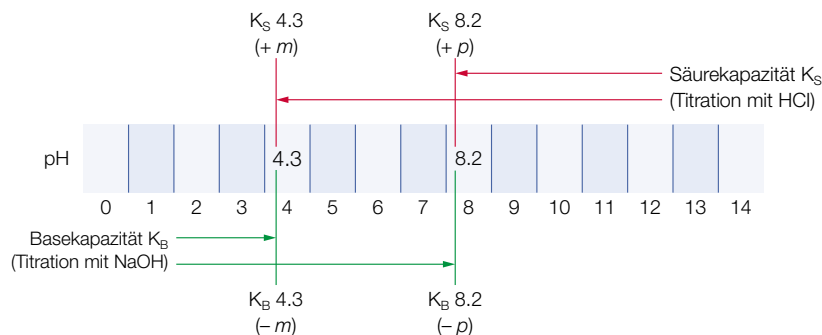
In der ersten Titrationsstufe erfolgt die Umsetzung der Carbonate zu Hydrogencarbonaten. Verfärbt sich die Probe nach Zugabe des Indikators Phenolphthalein rot-pink, so liegen Carbonate vor und es muss entsprechend mit Salzsäure bis zu vollständigen Entfärbung der Probelösung titriert werden. Den Verbrauch an Salzsäure bis zu Entfärbung bezeichnet man dabei als *p*-Wert.



In der zweiten Titrationsstufe wird direkt nach der Bestimmungen des *p*-Wertes der *m*-Wert bestimmt. Liegt nach Zugabe des Indikators Methylorange eine Blaufärbung vor, so wird bis zum Farbumschlag nach rot titriert. Es werden alle Hydrogencarbonate erfasst.



Erfahrungsgemäß ist der p -Wert bei den meisten Wasserproben sehr klein oder gleich Null, da Carbonate schwerlöslich sind. In dem Fall entspricht die Carbonathärte dem m -Wert.



K_S = Säurekapazität
 K_B = Basenkapazität
 HCl = Salzsäure
 NaOH = Natronlauge
 m -Wert = Carbonathärte
 p -Wert = Teilalkalinität

Abbildung 26: Übersicht Säure- und Basekapazität

Die Carbonathärte ist kleiner, maximal genauso groß wie die Gesamthärte. In Ausnahmefällen kann diese jedoch größer sein und zwar, wenn mehr Carbonat- bzw. Hydrogencarbonate als Erdalkali-Ionen in der Probelösung vorliegen (z. B. bei Alkalicarbonaten NaHCO_3).

Bezeichnung	Beschreibung	Einheit
Gesamthärte (Wasserhärte)	Konzentration aller Erdalkali-Ionen, Stichworte: Weiches Wasser, hartes Wasser → Verkalkung, Kalkseifen	SI: mmol/L meist: °d
Calciumhärte (Kalkhärte)	Konzentration aller gelösten Calcium-Ionen	mmol/L oft: °d, mg/L CaCO_3 ppm selten: mval/L
Magnesiumhärte	Konzentration aller gelösten Magnesium-Ionen	mmol/L oft: °d oder ppm selten: mval/L
Carbonathärte (Temporäre Härte, vorübergehende Härte)	Konzentration aller als Carbonat- oder Hydrogencarbonat gebundener Erdalkali-Ionen	SI: mmol/L oft: °d oder ppm selten : mval/L
Nichtcarbonathärte (Permanente Härte, Sulfathärte, bleibende Härte)	Konzentration aller nicht als Carbonat- oder Hydrogencarbonat gebundener Erdalkali-Ionen	SI: mmol/L oft: °d oder ppm selten : mval/L
Basenkapazität K_B (Acidität)	Verbrauch an Base (NaOH, $c = 0,1 \text{ mol/L}$) um pH-Wert von 8,2 zu erreichen, Fähigkeit Protonen abzugeben	mmol/L oder: mval/L
Säurekapazität K_S (Säurebindungsvermögen von pH 8,3 bis pH 4,3)	Verbrauch an Säure (HCl, $c = 0,1 \text{ mol/L}$) um pH-Wert von 4,3 zu erreichen, hohe Säurekapazität: gute Pufferkapazität, nach: DIN 38409-H7-1-2.	mmol/L oder mval/L mg/L CaCO_3
Säurebindungsvermögen (Alkalinität)	Fähigkeit Oxonium (H_3O^+) bzw. Wasserstoff-Ionen (H^+) zu binden, Abhängig von basisch wirkenden Ionen, fast nur Carbonate → „Alkalinität = Carbonatalkalinität = Carbonathärte = Säurekapazität“	mmol/L oft: °d oder auch ppm
Gesamtalkalinität	Konzentration aller Ionen, die Säure binden können (Sulfate, Phosphate, etc.)	mmol/L, oft: °d oder ppm selten: mval/L
Carbonatalkalinität	Konzentration aller als Carbonat vorliegender Ionen, die Säure binden können. Meist als Alkalinität bezeichnet, da Carbonate Hauptbestandteil	mmol/L oft: °d oder ppm selten: mval/L

Tabelle 10: Wichtige Begrifflichkeiten zum Thema Härte