



Bestimmung der Karbonathärte KH

Verwirrende Vielfalt von Begriffen, aber letztlich ein einfaches Verfahren



BrauLabor
4
Physik/Chemie

Karbonathärte
Wichtiger Parameter für Restalkalinität

Aufwand: klein-mittel	Material: mittel-aufwändig	Zeit: gering	Experimenttyp: Messungen	Anspruch: mittel
---------------------------------	--------------------------------------	------------------------	------------------------------------	----------------------------

Einführung

Es existieren eine Vielzahl von verwirrenden konzeptuellen und nachweistechisch-analytischen Bezeichnungen, die letztlich alle mehr oder weniger den gleichen Wasserparameter erfassen, die **Karbonathärte**:

- ▶ Carbonathärte, temporäre Härte, vorübergehende Härte, transitorische Härte
- ▶ **Hydrogencarbonat- oder Bikarbonatkonzentration**
- ▶ Alkalinität, Alkalität, Gesamtalkalität/Gesamtalkalinität, Karbonatalkalinität, m-Wert, p-Wert
- ▶ Säurekapazität bis pH 4.3
- ▶ Säurebindungsvermögen SBV.

Was ist nun eigentlich die Karbonathärte?

Die Wasserhärte (Gesamthärte GH) setzt sich aus der **Karbonathärte KH** und **Nichtkarbonathärte NKH** zusammen: $GH = KH + NKH$. Die **Karbonathärte** umfasst alle Erdalkali-Ionen, die mit **Hydrogencarbonat-Ionen HCO_3^-** und **Karbonat-Ionen CO_3^{2-}** gebunden sind. Zu den Erdalkalimetallen gehören die stabilen Elemente Beryllium Be, Magnesium Mg, Calcium Ca, Strontium Sr und Barium Ba. Im Wasser gelöst spielen praktisch nur gerade die Calciumionen Ca^{2+} und die Magnesium-Ionen Mg^{2+} mengenmässig eine Rolle. Daher kann man in der Wasseranalytik und speziell im Brauwasserkontext die Karbonathärte auf die Ca- und Mg-Ionen-Hydrogencarbonat- und Karbonat-Verbindungen zurückführen, also z.B. auf Calciumhydrogencarbonat $Ca(HCO_3)_2$, Calciumkarbonat $CaCO_3$, Magnesiumhydrogencarbonat $Mg(HCO_3)_2$, Magnesiumkarbonat $MgCO_3$ und Dolomit ($CaMg(CO_3)_2$, $(CaCO_3 \cdot MgCO_3)$).

Die **Nichtkarbonathärte** besteht somit aus Calcium- und Magnesiumverbindungen mit anderen Ionen wie **Nitrate NO_3^-** (z.B. Ca- und Mg-Nitrate, z.B. $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$), **Sulfate SO_4^{2-}** (z.B. $CaSO_4$, $MgSO_4$), **Phosphate PO_4^{3-}** ($Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$) oder Silicate (z.B. $CaSiO_3$, $MgO \cdot xSiO_2$).

Die Karbonathärte des Wassers entsteht bei Vorhandensein von Kalk $CaCO_3$ (Calciumkarbonat) und Magnesiumkarbonat $MgCO_3$ bei im Wasser gelösten Kohlenstoffdioxid CO_2 : $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca(HCO_3)_2$.

Die löslichen Erdalkali-Hydrogencarbonate werden durch 20 minütiges Auskochen unter Abspaltung von CO_2 ausgetrieben und in mehr oder weniger lösliche Carbonate umgewandelt. Von daher stammt auch die frühere Bezeichnung als temporäre oder vorübergehende Härte bezeichnet wird. **Reaktionsgleichung:**



Das ausgefällte $CaCO_3$ macht sich als ausgeschiedenes Kalkstein bemerkbar. Der Härterestgehalt im jetzt "weichen" Wasser beträgt ca. $1^\circ dH = 1.78^\circ fH = 17.85 \text{ mg/L } CaCO_3 = 17.85 \text{ ppm}$.

Das ebenfalls entstehende $MgCO_3$ gemäss $Mg(HCO_3)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2 HCO_3^- \rightarrow (MgCO_3 \downarrow \rightarrow Mg^{2+} + CO_3^{2-}) + CO_2 \uparrow$ (Entweichung) + H_2O ist infolge sehr viel höherer Löslichkeit durch Kochen kaum auszufallen.

Zusammenhänge zwischen Karbonathärte - Alkalinität/Alkalität - Gesamtalkalinität - Karbonatalkalinität - Säure-Bindungs-Vermögen SBV - Säurekapazität

Karbonathärte, Alkalinität/Alkalität und Säurebindungsvermögen (SBV)/Säurekapazität sind Synonyme, die aus unterschiedlichen Disziplinen stammen und durch Verwendung unterschiedlicher Einheiten unterschiedliche Aspekte ausdrücken.

- Das Konzept **Alkalinität** beschreibt und erklärt das **experimentell** bestimmbare **Säurebindungsvermögen SBV** von Wasser. Sie gibt an, wieviel Säure zu einer Lösung gegeben werden muss, um einen Farbumschlag der pH-Indikatoren Methylorange bis zum Umschlagspunkt pH 4.3 (sog. m-Wert) oder Phenolphthalein (sog. p-Wert, Umschlagspunkt pH 8.2) zu erreichen. Diese Fähigkeit hängt von der Menge der enthaltenen basisch oder alkalisch wirkenden Ionen, hauptsächlich - aber nicht nur - vom Gehalt an Hydrogenkarbonationen HCO_3^- (syn. Bicarbonate, saure Carbonate) und Karbonationen CO_3^{2-} . Daher wird auch zwischen einer **Karbonat alkalinität** und einer etwas umfassenderen **Gesamt alkalinität** unterschieden.
- Karbonat alkalinität KA:** umfasst das CO_2 - H_2O -System mit den Komponenten gelöstes Kohlenstoffdioxid CO_2 , Karbonat CO_3^{2-} , Hydrogenkarbonat (= Bikarbonat) HCO_3^- und Kohlensäure H_2CO_3 .
Die Gesamt-Konzentration des im Wasser gelösten CO_2 C_T ergibt sich zu: $C_T = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$
Die Definition der Karbonatalkalinität KA lautet: $\text{KA} = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$ ([Info](#)).
- Gesamtalkalinität GA:** umfasst nicht nur die Karbonatalkalinität KA, sondern weitere Ionen, die Säure-bindend sind: je nach Wasserart und Definition sind das verschiedene Ionen, z.B.
 $\text{GA} = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + 2 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] - [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] - \dots$
- Alkalität** (= Basizität) umschreibt die Fähigkeit einer chemischen Verbindung, Protonen H^+ bzw. genauer Hydronium-Ionen H_3O^+ aufzunehmen oder abzufangen, beschreibt also damit ihre **basische Reaktion** oder Basenverhalten:
- Hydrogenkarbonat $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}/2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ pH-Wert steigt
 - Karbonat $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hydrogenkarbonat } \text{HCO}_3^- + \text{Hydroxidion } \text{OH}^-$ pH-Wert steigt
- Dieses Konzept wird selten für "Wasser" verwendet, ist doch mit "Wasser" meistens keine reine chemische Substanz gemeint (Wasser = 100% H_2O), sondern eher eine wässrige Lösung wie eben Leitungswasser/ Brauwasser mit den darin gelösten Stoffen, meist ionischer Natur.
- Säurekapazität bis pH 4.3 $\text{KS}_{4,3}$:** Die Säurekapazität $\text{KS}_{4,3}$ entspricht dem Säureverbindungsvermögen SBV. Sie wird als Verhältnis der Stoffmenge an "Säureteilchen" H^+ bzw. Hydroniumionen H_3O^+ , die eine entsprechende Menge Wasser bis zum Erreichen des pH-Werts von 4.3 aufnehmen kann, zu deren Volumen V definiert: $\text{KS}_{4,3} [\text{mol/L}] = V(\text{Salzsäure})[\text{mL}] \times c(\text{Salzsäure})[\text{mol/L}] / \text{Probenvolumen} [\text{mL}]$.
Die analytische Bestimmung der Säurekapazität erfolgt meistens titrimetrisch mit 0.1 N (= 1/10 mol/L Masslösung) Salzsäure bis zum pH-Wert von 4.3, oder bis zum Umschlag des Säure-/Basen-Indikators Methylorange (= m-Wert). Mit der Säurekapazität $\text{KS}_{4,3}$ bzw. dem Säurebindungsvermögen SBV wird die Karbonathärte erfasst, sofern der Gehalt an Kationen der Erdalkalimetalle (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Be^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}), also die Gesamthärte GH grösser ist als der $\text{KS}_{4,3}/\text{SBV}_{4,3}$ -Wert. Die Karbonathärte lässt sich nun durch Multiplikation der Säurekapazität $\text{KS}_{4,3}/\text{SBV}_{4,3}$ (= verbrauchte mL 0.1N Salzsäure) mit dem Faktor 2.8 in °dH-Werte errechnen:
 $\text{KH} [^\circ\text{dH}] = \text{Säurekapazität} [\text{mL}] \times 2.8$ (= m-Wert).
- m-Wert, p-Wert** (wasseranalytische Messwerte): m-Wert ist die bei Verwendung des Farbindikators Methylorange zum Farbumschlag von 100 mL Wasser verbrauchten mL 0.1 N Salzsäure. Durch Multiplikation des m-Wertes mit 2.8 erhält man die **Gesamtalkalinität GA** des Wassers. Der m-Wert schliesst immer den p-Wert ein. Bei einem p-Wert* von 0 entspricht der mit 2.8 vervielfachte m-Wert der Karbonathärte des Wassers. Der p-Wert ist die bei Verwendung des Säure-Basen-Indikators Phenolphthalein zum Farbumschlag von 100 mL Wasser verbrauchten mL 0.1 N Salzsäure und gibt Rückschlüsse auf den Gehalt an freiem Kohlenstoffdioxid CO_2 .



Fazit: alle die mit den oben erwähnten Konzeptbegriffen oder deren analytischen Begriffsbezeichnungen beschriebenen Messverfahren umschreiben letztlich die Karbonathärte, sofern $\text{GH} > \text{KH}$ ist.



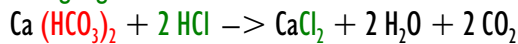
Kernwissen für Braupraxis: KARBONATHÄRTE

Die Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Verbindungen mit Hydrogenkarbonaten HCO_3^- und Karbonaten CO_3^{2-} bilden die nichtpermanente (vorübergehende) Karbonathärte. Diese reagiert im Brauwasser alkalisch, d.h. sie erhöht den pH-Wert - sie wirkt also "säurevernichtend" bzw. "säurebindend"!

Die Karbonathärte ist primär zur Bestimmung des wichtigen Brauwasser-Parameters Restalkalität - zusammen mit der Gesamthärte und Calciumhärte - wichtig.

Nachweisprinzip:

Wird die Karbonathärte getrennt von der Gesamthärte bestimmt, so muss man die **Konzentration von Hydrogenkarbonat** durch eine sog. **Verdrängungstiteration mit Salzsäure** bestimmen:



Die Karbonathärte wird also durch Titration () der **Kohlensäure-Anionen** mit der Salzsäure bestimmt. Dabei wird genau genommen die **Säurekapazität bis pH 4.3** (auch: **Säureverbindungsvermögen SBV, Gesamtalkalität**) gemessen, weil ausser den Anionen der Kohlensäure auch alle anderen protonierbaren Anionen (z.B. Phosphat PO_4^{3-}) reagieren. In den meisten natürlichen Gewässern und im Trinkwasser können aber solche Nicht-Kohlensäure-Anionen meist vernachlässigt werden. **Das SBV ist deshalb der Karbonathärte praktisch äquivalent, kann ihr also gleichgesetzt werden.**

*mol: Stoffmenge als Teilchenzahl



Die Bestimmung der Karbonathärte ist eine wichtiger Wasserparameter zur Bestimmung der Kardinalgrösse des Brauwassers, nämlich der Restalkalität, d.h. ohne Karbonathärte kann die Restalkalität nicht berechnet werden. Mit der hier beschriebenen einfachen Titration soll ein Verfahren kennen gelernt werden, das käuflichen professionellen Testsätzen zur Karbonatbestimmung vergleichbar ist.

Materialien

Glaswaren/Geräte/ andere Materialien	Messzylinder (50 mL oder 100 mL), Waage (mind. 0.01 g genau), Bechergläser (≥ 100 mL), Chemikalienspatel, Tropffläschen bzw. gut verschliessbare Aufbewahrungsbehälter für Indikatorlösungen, Trichter, 5 mL oder 10 mL-Glaspipette, passende Pipettierhilfe dazu (Info) (besser: Titrierbürette für Masslösungen (Info), oder 10 mL Titrierbüretten (Info) inkl. Stativ mit Klammer und Muffe). Erlenmeyerkolben (EMK) [oder Becherglas (BG)] ≥ 100 mL, Rührstab (Glasstab, Plastiklöffel). evtl. Magnetrührer, Magnetrührstäbchen, pH-Meter (zur Endpunktbestimmung der Titration pH 4.3 bzw. 8.2).
Verbrauchsmaterial	Haushaltspapier, Kosmetiktüchlein.
Chemikalien	Salzsäure $c = 0.1$ mol/L (0.1 N Masslösung, Info > K024.1) Indikator Phenolphthalein (0,1% in Ethanol/Wasser [Indikator: pH 8,2-9,8 farblos-pink]: 0.1 g Phenolphthalein in 50 mL Ethanol lösen und mit Wasser oder Ethanol auf 100 mL auffüllen; Info: Phenolphthalein , Fertigprodukt). Mischindikator nach Cooper: 100 mg Bromkresolgrün und 20 mg Methylrot in 100 ml Ethanol (Brennsprit), Umschlag bei pH 4,5 von rot nach blau (Info: Methylrot , Produkt , Bromkresolgrün). Ethanol (auch Brennsprit). destilliertes oder entionisiertes Wasser. Fixfertige Testsets: MN VISOCOLOR® alpha Carbonathärte [Titrimetrisches Testbesteck Messbereich I Tropfen = 1 °dH (entspricht 18 mg/L CaCO_3) = 1 ppm (Info, Beipackzettel)]. MN VISOCOLOR® ECO Carbonathärte [Titrimetrisches Testbesteck Messbereich I Tropfen = 1 °dH (entspricht 18 mg/L CaCO_3) = 1 ppm (Info, Beipackzettel)]. Fertigset Merck 111103, Carbonathärte-Test, Säurekapazität bis pH 4,3 (SBV) Methode: titrimetrisch mit Tropfflasche MColorTest™ (Info, Beipackzettel).
Untersuchungsobjekt	Brauwasser als Trinkwasser, als "Design-Brauwasser"

I. Bestimmung der Karbonathärte mittels HCl-Titration

I. Bereitstellung der benötigten Chemikalien/Reagenzien für die Titration:

Der erstmalige Aufwand zur Bereitstellung der notwendigen Reagenzien ist hoch, aber nachher kann infolge der langen Haltbarkeit der notwendigen Chemikalienlösungen sehr rasch und einfach der Karbonatgehalt bestimmt werden.

Wer den Erstaufwand scheut, kann einen fertiges Testbesteck bei den führenden Herstellern [MN Macherey-Nagel](#) oder [Merck Millipore](#) bestellen; cf. Kap. Fertigtests 2.1 bis 2.3 (cf. dazu auch Info unter "[Brauwasser](#)" > 2.5.3. Bestimmung der Karbonathärte").

► Farbindikatoren:

- Phenolphthalein: 0.1 g (= 100 mg) Phenolphthalein in 50 mL Ethanol lösen und mit Wasser oder Ethanol auf 100 mL auffüllen
- Mischindikator: 0.1 g (= 100 mg) Bromkresolgrün und 0.02 g (= 20 mg) Methylrot abwägen und in 100 mL Ethanol lösen

► Brauwasser: Trinkwasser ab Hausleitung, bzw. selbst nach Rezept zusammengesetztes bierstiltypisches Wasser

(cf. z.B. [Info 1](#) > cf. Kap. 2.2 "Tabelle einiger beliebter Bierstile"), [Info 2](#) > Tabelle "Welches Bier mit welchem Wasser?")

2. Titrationsgerätschaften zusammen stellen: Abb. I

- ▶ als mL-Messsystem kann dienen:
 - eine 5 mL oder 10 mL-Messpipette mit 0.1 mL Einteilung, mit selbstgebastelter "Ausflussregulation" (z.B. Messpipette - Silikonschlauchstück darüber stülpen - Schlauchquetsche zur Tropfenregulation - Glaspasteurpipette)
besser: eine Bürette für die Salzsäure-Masslösung (cf. [hier](#))
 - ideal: Magnetrührer mit Erlenmeyerkolben
- ▶ sonstiges Material:
 - Erlenmeyerkolben oder Becherglas

Abb. I. Titrationseinrichtung zur Bestimmung der Karbonathärte.

Titrationbürette an Plastikflasche mit Fuss erlaubt feinste Tropfenbildung, Einteilung 0.05 mL ([Info](#)). Salzsäure-Masslösung 0.1 N, Indikatoren (Phenolphthalein, Mischindikator nach Cooper), Messzylinder 100 mL, Erlenmeyerkolben, zum Schütteln während der HCl-Zugabe.



3. Titration durchführen:

Durchführung mit Messpipette

- 100 mL Probenwasser in 100 mL Messzylinder abmessen
- in Erlenmeyerkolben (EMK) bzw. Becherglas (BG) einfüllen
- 3 Tropfen Indikatorlösung Phenolphthalein 0.1% dazu tropfen und gut durchmischen/
oder mit Magnetstäbchen im Glasgefäß auf Magnetrührer stellen und Rührfunktion einstellen
- in 5 mL bzw. 10 mL Messpipette die 0.1 N HCl-Masslösung mit Pipettierhilfe aufsaugen
- bei **Rotfärbung**: die HCl-Masslösung langsam Tropfen für Tropfen aus der Messpipette in die Probelösung mit dem Indikator einbringen, Gefäß dabei leicht schwenken und Farbe beobachten → wenn Rötung verschwindet (= farblos) HCl-Zugabe stoppen
- 2 Tropfen Mischindikator nach Cooper dazu geben → Rotfärbung
- der Lösung wird unter leichtem Schwenken des Gefäßes bis zum Farbumschlag von **blau** nach **rot** wiederum langsam Tropfen für Tropfen HCl zugeführt
- Protokollieren: Anzahl der verbrauchten Menge an 0.1 N HCl möglichst genau in [mL] festhalten, z.B. 2.85 mL

Durchführung mit Titrier-Bürette / allg. Bürette

- 100 mL Probenwasser in 100 mL Messzylinder abmessen
- in Erlenmeyerkolben (EMK) bzw. Becherglas (BG) einfüllen
- 3 Tropfen Indikatorlösung Phenolphthalein 0.1% dazu tropfen und gut durchmischen (Schütteln oder Rühren)/
oder mit Magnetstäbchen im Glasgefäß auf Magnetrührer stellen und Rührfunktion einstellen
- die 0.1 N HCl-Masslösung in die 5 mL oder 10 mL Messbürette einfüllen
- bei **Rotfärbung**: mit Salzsäure bis zum Farbumschlag nach Farblos titrieren (d.h. Salzsäure Tropfen für Tropfen dazu geben und Farbe beobachten bis die Rötung verschwindet = farblos)
- 2 Tropfen Mischindikator nach Cooper dazu geben → Rotfärbung
- die **blaue** Lösung mit Salzsäure bis zum Farbumschlag nach **rot** titrieren
- Protokollieren: Anzahl der verbrauchten Menge an 0.1 N HCl möglichst genau in [mL] festhalten, z.B. 2.85 mL



Abb. 2. Karbonathärte-Bestimmung: HCl-Titration.

A: Zugabe des Mischindikators ergibt eine blaue Färbung.

B: Nach erfolgter Titration ist die Indikatorfarbe nach Rot umgeschlagen: der Verbrauch an HCl kann abgelesen werden.

4. Berechnung der Karbonathärte KH:

Der Verbrauch von 1.0 mL Salzsäure 0.1 N entspricht $2.8^{\circ}\text{dH} = 5^{\circ}\text{fH} = 17.8 \text{ ppm CaCO}_3$

Umrechnung in KH:

$\text{KH} = \text{HCl-Verbrauch [mL]} \times 2.8^{\circ}\text{dH}$.

Bsp.: $2.75 \text{ mL } 0.1 \text{ N HCl} \times 2.8 = 7.65^{\circ}\text{dH} =$
 $7.65 \times 1.78 = 13.6^{\circ}\text{fH} = 13.6 \times 10 = 136 \text{ ppm CaCO}_3$

Weitere Umrechnungsmöglichkeiten: cf. Abb. 3.

gesucht gegeben	K_{SBV} (SBV) mmol/l	mmol/l CaCO ₃ (Ca)	mg/l CaCO ₃	mg/l Ca	mg/l HCO ₃ ⁻	Dt. Grad °d	Engl. Grad °e	Franz. Grad °f
K_{SBV} (SBV)	1	0,5	50,04	20,04	61,02	2,80	3,51	5,00
1 mmol/l CaCO ₃ (Ca)	2	1	100,1	40,08	122,0	5,61	7,02	10,01
1 mg/l CaCO ₃	0,020	0,010	1	0,400	1,22	0,056	0,070	0,100
1 mg/l Ca	0,050	0,025	2,50	1	3,04	0,140	0,175	0,250
1 mg/l HCO ₃ ⁻	0,016	0,008	0,820	0,328	1	0,046	0,058	0,082
1 Dt. Grad °d	0,357	0,178	17,85	7,15	21,76	1	1,25	1,78
1 Engl. Grad °e	0,285	0,142	14,25	5,71	17,38	0,799	1	1,43
1 Franz. Grad °f	0,200	0,100	10,00	4,00	12,19	0,560	0,702	1

Abb. 3. Umrechnung Wasserhärte-Einheiten

[Quelle: MERCK, Beipackzettel Carbonathärte-Test/SBV - I.11103.0001].

2. Bestimmung der Karbonathärte mittels Fertigtests

2.1. Fertigtest "Aquamerck® Carbonathärte-Test"

Methode: Titrimetrische Bestimmung mit Tropfflasche.

Hydrogenkarbonat- und Carbonat-Ionen werden mit Salzsäure gegen einen Mischindikator titriert. Am Endpunkt der Titration (bei pH 4.3) erfolgt ein Farbumschlag nach Rot. Die Karbonathärte (Säurekapazität) ergibt sich aus dem Verbrauch an Titrierlösung.

1. Vorbereitung des Probenwassers:

- Der Testsatz enthält alle Chemikalien inkl. des benötigten Probenbehälters und Titrationsvorrichtung (cf. [Beipackzettel](#)).
- Entgasung bei kohlenstoffhaltigen Wasserproben: kräftig Rühren, oder mehrfaches kräftiges Schütteln in Flasche
- Kontrolle, ob Temperatur der Wasserprobe zw. 15 - 30 °C ist → sonst auf ca. 20 °C bringen

2. Durchführung der Carbonat-Bestimmung: Abb. 3

- Testgefäß mehrfach mit der entgasten Probe spülen
- 5.0 mL Wasserprobe mit der Spritze ins Testgefäß bringen
- 3 Tropfen des Reagenz CH-I zugeben und Testgefäß gut umschwenken → die Lösung muss sich **blau** färben (andernfalls kann keine Karbonathärte bestimmt werden)



- Titration:

Reagenz CH-2 aus der senkrecht gehaltenen Flasche **langsam** und **unter Umschwenken** zur Probe tropfen, bis deren Farbe von **Blau** über **Grau** (kurz vor dem Farbumschlag) nach **Rot** umschlägt - jeweils kurz vor dem Farbumschlag nach jeder Tropfenzugabe einige Sekunden warten

- Messwert als **Anzahl Tropfen** bis zum Rotumschlag festhalten

3. Umrechnung in Karbonathärten: vgl. Abb. 3

- **Anzahl Tropfen = Messwert in [°dH]**
- Bsp.: 7 Tropfen brauchte es bis zum Farbumschlag \rightarrow $KH = 7 \text{ °dH} = 7 \times 1.78 = 12.5 \text{ °fH} = 12.5 \times 10 = 125 \text{ mg CaCO}_3/\text{L} = 125 \text{ ppm CaCO}_3$
- Messwert als $SBV (K_{S4,3})$ in $[\text{mmol/L}] = \text{Anzahl Tropfen} \times 0.36$ bzw. $SBV (K_{S4,3}) [\text{mmol/L}] = KH [\text{°dH}] \times 0.357$

4. Hinweise zum Abschluss der Messungen:

- $GH > KH$: vgl. Hinweise in Abb. 4.
- zur Karbonathärtebestimmung gehört jeweils zwingend auch der Gesamthärtetest: vgl. Hinweise in Abb. 4.
- die Tropfflaschen CH-1 und CH-2 nach Gebrauch sofort gut verschliessen
- das Probengefäß gründlich spülen
- Testbesteck kühl ($< 25 \text{ °C}$) und trocken aufbewahren
- Entsorgung: die gebrauchten Analysenansätze können mit Leitungswasser über die Kanalisation der lokalen Abwasserreinigungsanlage zugeführt werden

• Bei den meisten natürlichen Wässern ist $KH \leq GH$. Unter dieser Voraussetzung sind KH und SBV ($K_{S4,3}$) äquivalent, d.h.

$$KH [\text{mmol/l Ca}^{2+}] \times 2 = SBV (K_{S4,3}) [\text{mmol/l H}^+ \text{ bzw. HCO}_3^-]$$

Setzt man in diese Gleichung mit Hilfe der Tabelle in Abschnitt 9 die Carbonathärte in °d ein, so ergibt sich $(KH [\text{°d}] / 5.61) \times 2 = SBV (K_{S4,3}) [\text{mmol/l}]$ bzw.

$$KH [\text{°d}] \times 0.357 = SBV (K_{S4,3}) [\text{mmol/l}]$$

• Außer der Carbonathärte sollte immer auch die Gesamthärte bestimmt werden. Falls für die Carbonathärte ein scheinbar höherer Wert gefunden wird als für die Gesamthärte („Härteumkehr“), ist für die tatsächlich vorliegende Carbonathärte der für die Gesamthärte ermittelte Wert zu übernehmen: $KH = GH$ ($NKH = 0$). KH und SBV ($K_{S4,3}$) sind nicht mehr äquivalent: $KH [\text{mmol/l}] \times 2 < SBV$ bzw. $K_{S4,3} [\text{mmol/l}]$

Die „Härteumkehr“ erklärt sich dadurch, dass im Wasser außer den Härteionen Ca^{2+} und Mg^{2+} in der Regel noch andere Kationen gelöst sind und deshalb u. U. mehr Äquivalente an Kohlensäure-Anionen als an Härteionen vorliegen (s. Abbildung C).

A		B		C	
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	andere Kationen	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	andere Kationen	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	andere Kationen
HCO ₃ ⁻ (+ CO ₃ ²⁻)	andere Anionen	HCO ₃ ⁻ (+ CO ₃ ²⁻)	andere Anionen	HCO ₃ ⁻ (+ CO ₃ ²⁻)	andere Anionen
0 %		0 %		0 %	
	NKH				X
	100 %		100 %		100 %

Prozentuale Zusammensetzung wässriger Lösungen aus Kationen- und Anionen-Äquivalenten (X = „scheinbare Carbonathärte“)

Abb. 4. Hinweise zur Karbonathärtebestimmung:

Umrechnung in Säurebindungsvermögen SBV

Fall (scheinbare) $KH > GH$ (Gesamthärte)

[Quelle: Beipackzettel zum MERCK-Fertigtest „Carbonat-Härte-Test“].

2.2. Fertigtest „Macherey-Nagel Visocolor ECO Carbonathärte“

Methode: Titrimetrische Bestimmung mittels aus Tropfflaschen.

Die Carbonathärte-Bestimmung der Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Karbonat CO_3^{2-} und HCO_3^- Hydrogenkarbonat-Ionen erfolgt als Titration mit Salzsäure gegen einen Mischindikator, dessen Farbe bei pH 4.5 umschlägt.

1. Vorbereitung der Brauwasserprobe:

- Vorbereitung: vgl. 2.1., Pkt. I
- Das mit dem Brauwasser mehrfach gut gespülte Probengefäß mit Ringmarkierung (Abb. 5) mittels der 5 mL-Kunststoffspritze mit der Wasserprobe bis zur 5 mL-Ringmarkierung füllen

2. Zugabe Mischindikator: Abb. 6A

- 2 Tropfen CH-1 zugeben und durch Umschwenken gut durchmischen. Die Wasserprobe färbt sich **blau** (Abb. 6). Bei **Rotfärbung** liegt keine Karbonathärte vor!



Abb. 5. Der MN visocolor ECO-Karbonathärte-Testset.

Inhalt: Tropfflasche CH-1 mit 7 mL Mischindikator. 2 Tropfflaschen CH-2 mit je 30 mL Säurereagenz. 1 5 mL-Probengefäß mit Ringmarkierung. 1 Kunststoff-spritze 5 mL. 1 Gebrauchsanweisung (nicht sichtbar).

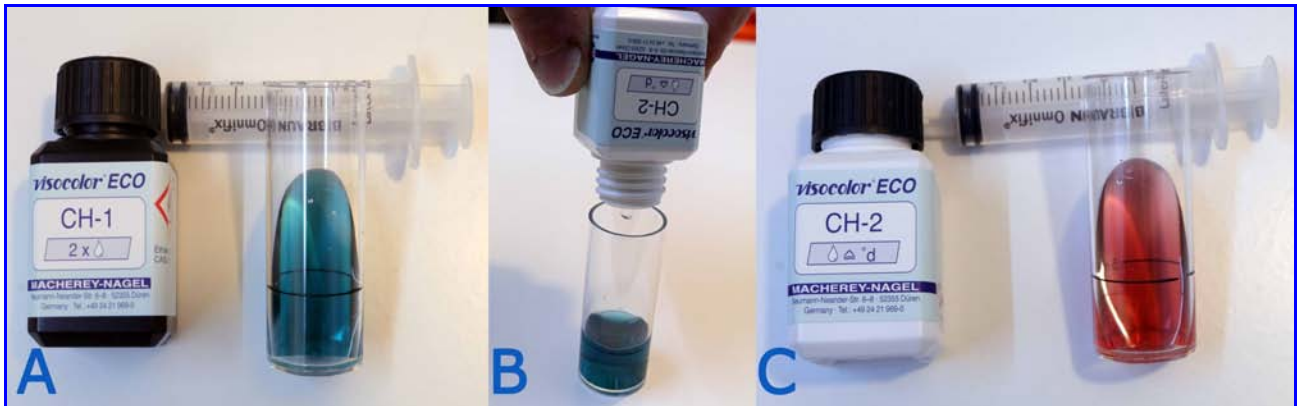


Abb. 6. Karbonathärte-Bestimmung mit dem MN Visocolor ECO Karbonathärte-Testbesteck.

A: Farbe der Brauwasserprobe nach der Zugabe des Mischindikators: blau-blaugrün.

B: Zugabe des Titrationsreagenz HCl: Tropfgefäß absolut senkrecht halten, damit eine reproduzierbare Tropfengröße resultiert.

C: Beendigung der Titration beim Farbumschlag **Blau** → **Rot**.

3. Zugabe Salzsäurereagenz: Abb. 6B

- Tropfflasche CH-2 genau senkrecht halten und Reagenz langsam und tropfenweise zugeben, Tropfenzahl zählen!
- Probe ständig durch Umschwenken gut durchmischen bis sie sich **rot** verfärbt (Abb. 6C)
Hinweis: kurz vor dem definitiven Farbumschlag erscheint zunächst beim Eintropfen der Salzsäure ein rötlicher Farbton, der etwas länger bleibt als vorher → i.d.R. braucht es dann nur noch 1 Tropfen HCl-Reagenz; also ganz vorsichtig mit der HCl-Zugabe weiter fahren
- beim definitiven Farbumschlag nach **ROT** (Abb. 6C) die verbrauchte Reagenzmenge als **Anzahl Tropfen** festhalten

4. Auswertung/ Umrechnung in Karbonathärte: vgl. auch Abb. 3 und 7

- 1 Tropfen entspricht einem Grad Karbonathärte in [°dH]
- **Anzahl Tropfen = Messwert in [°dH]**
- Bsp.: 6 Tropfen brauchte es bis zum Farbumschlag →

$$\text{KH} = 6 \text{ °dH}$$

$$= 6 \times 1.78 = 10.7 \text{ °fH}$$

$$= 10.7 \times 10 = 107 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$$

$$= 125 \text{ ppm CaCO}_3$$

$$\text{SBV (K}_{s4,3}) \text{ [mmol/L]} = \text{KH [°dH]} \times 0.357$$

$$= 2.14 \text{ mmol/L.}$$

Umrechnungstabelle:

°d	°e	°f	mg/L CaO	mg/L CaCO ₃	mmol/L H ⁺
1	1,3	1,8	10	18	0,36
2	2,5	3,6	20	36	0,71
3	3,8	5,4	30	54	1,07
4	5,0	7,1	40	71	1,43
5	6,3	8,9	50	89	1,78
6	7,5	10,7	60	107	2,14
7	8,8	12,5	70	125	2,50
8	10,0	14,3	80	143	2,86
9	11,3	16,1	90	161	3,21
10	12,5	17,8	100	178	3,57

Abb. 7. Umrechnungstabelle in verschiedene Härtegrade.

[Quelle: Beipackzettel zu MN Visocolor ECO Karbonathärte]

5. Weitere Hinweise zum Abschluss der Messungen:

- "ungewöhnliche" Resultate: vgl. Abb. 4
- zur Karbonathärtebestimmung gehört jeweils zwingend auch der Gesamthärtetest: vgl. Hinweise in Abb. 4.
- die Tropfflaschen CH-1 und CH-2 nach Gebrauch sofort gut verschliessen
- das Probengefäß gründlich spülen
- Testbesteck kühl (< 25 °C) und trocken aufbewahren
- Entsorgung: die gebrauchten Analysenansätze können mit Leitungswasser über die Kanalisation der lokalen Abwasserreinigungsanlage zugeführt werden

2.3. Fertigtest “Macherey-Nagel Visocolor alpha Carbonathärte”

Methode: Titrimetrische Bestimmung mit Tropfflasche.

Hydrogenkarbonat- und Carbonat-Ionen werden mit Salzsäure gegen einen Mischindikator titriert. Am Endpunkt der Titration (bei pH 4.3) erfolgt ein Farbumschlag nach Rot. Die Karbonathärte (Säurekapazität) ergibt sich aus dem Verbrauch an Titrierlösung.

1. Vorbereitung der Brauwasserprobe:

- Vorbereitung: vgl. 2.1., Pkt. I
- Das mit dem Brauwasser mehrmals gut gespülte Probegefäß mit Ringmarkierung (Abb. 8) wird mit der Brauwasserprobe bis zur 5 mL-Ringmarkierung gefüllt.

2. Zugabe Mischreagenz Indikator/Titriersäure: Abb. 9A,10

- Tropfflasche H_c genau senkrecht über dem Probegefäß halten (Abb. 9A) und das Reagenz langsam tropfenweise zugeben \rightarrow zunächst schwache **Blau**färbung (Abb. 9B)
- Probegefäß ständig Umschwenken für gute Durchmischung Reagenz mit Probewasser
- weiter langsam tropfenweise Reagenz einmischen (Blauintensität nimmt zu, Abb. 9C) und **Tropfenzahl zählen**, bis sich die Probe von Blau nach **GELB** verfärbt (Abb. 9D)

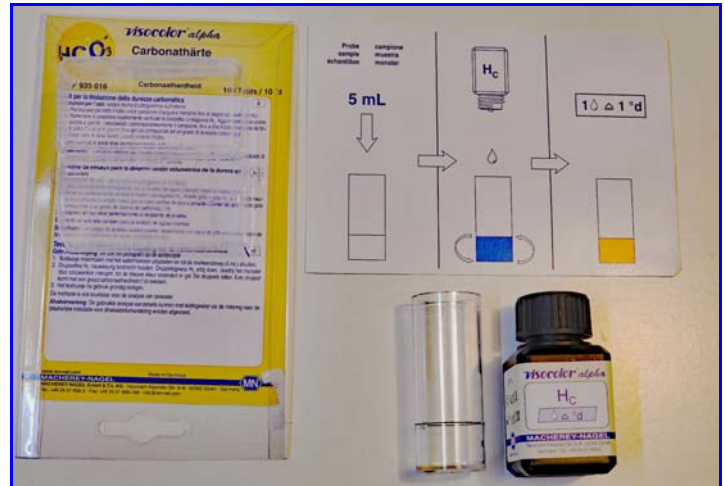


Abb. 8. Der MN Visocolor alpha Karbonathärte-Testbesteck.

Das Testset besteht aus einem Probegefäß mit 5 mL-Markierungsstrich, einer Tropfflasche H_c mit Indikator und Titrierreagenz und einer Anleitungskarte mit Piktogramm (cf. auch Abb. 10).



Abb. 9. Der Testablauf zur Bestimmung der Karbonathärte mit dem MN visocolor alpha-Testbesteck.

A: Mischreagenz senkrecht in Probegefäß eintropfen und Tropfenzahl festhalten.

B: Nach Eingabe des 1. Tropfens ergibt sich eine **BLAUE** Farbe.

C: Die Blauintensität nimmt bei weiterer Mischreagenzzugabe zu zu einem kräftigen Blau.

D: Plötzlicher Farbumschlag nach **GELB** bedeutet das Ende der Titration.

4. Auswertung/ Umrechnung in Karbonathärte: vgl. auch Abb. 3 und 7

- 1 Tropfen entspricht einem Grad Karbonathärte in [°dH]
- Anzahl Tropfen = Messwert in [°dH]
- Bsp.: 6 Tropfen brauchte es bis zum Farbumschlag \rightarrow
 $KH = 6 \text{ °dH} = 6 \times 1.78 = 10.7 \text{ °fH} = 10.7 \times 10 = 107 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$
 $= 125 \text{ ppm CaCO}_3$
 $SBV (K_{s4,3}) [\text{mmol/L}] = KH [\text{°dH}] \times 0.357 = 2.14 \text{ mmol/L.}$

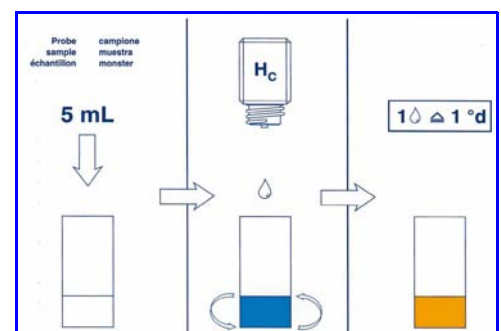


Abb. 10. Piktogramm zur Karbonatbestimmung.

5. Weitere Hinweise zum Abschluss der Messungen:

- “ungewöhnliche” Resultate: vgl. Abb. 4
- zur Karbonathärtebestimmung gehört jeweils zwingend auch der Gesamthärtetest: vgl. Hinweise in Abb. 4.
- die Tropfflaschen CH-1 und CH-2 nach Gebrauch sofort gut verschliessen
- das Probengefäss gründlich spülen
- Testbesteck kühl ($< 25\text{ °C}$) und trocken aufbewahren
- Entsorgung: die gebrauchten Analysenansätze können mit Leitungswasser über die Kanalisation der lokalen Abwasserreinigungsanlage zugeführt werden

3. Vergleich der Methoden “Titrationstest” vs. “Kommerzielle Fertigtests”

Im folgenden soll in einem kurzen Vergleich die vorgestellten Verfahren miteinander verglichen werden.

Verfahren Kriterien	HCl-Titration	Aquamerck	MN Visicolor ECO	MN Visicolor alpha
Aufwand	anfänglich hoch	nur Kauf	nur Kauf	nur Kauf
Handling	mittel	leicht + (+)	leicht + (+)	leicht +
Genauigkeit	sehr genau Bsp. Trinkwasser Fontnas. Resultat: 2.35 mL = 6.45 °dH = 11.5 °fH zum Vergleich: amtliches Resultat des Kantonalen <u>Labors Kt. SG</u> : 11.4 °fH.	genau (identisch) Resultat 6 Tr. = 6 °dH	genau (identisch) Resultat 6 Tr. = 6 °dH	genau (identisch) Resultat 6 Tr. = 6 °dH
Anzahl Tests Haltbarkeit	fast unbegrenzt mehrere Jahre	100 Tests 10 °dH > 2 Jahre	100 Tests 10 °dH > 2 Jahre	100 Tests 10 °dH ca. 1.5 Jahre
Preis Stand Schweiz 03.2018 Fa. Carl Roth AG	Titrierbürette CHF 66 HCl Masslösung CHF 25 Indikatoren: von einem Gymnasium beziehen!	CHF 66	CHF 57	CHF 27
Empfehlung	bei häufigen und genauen Bestimmungen geeignet	geeignet	geeignet	sehr geeignet für Heimbrauer mit wenig Vorkenntnissen (Test: einfach, preis- günstiger als andere)