

Kapitel 1: Bestimmung der Gesamthärte von Wasser

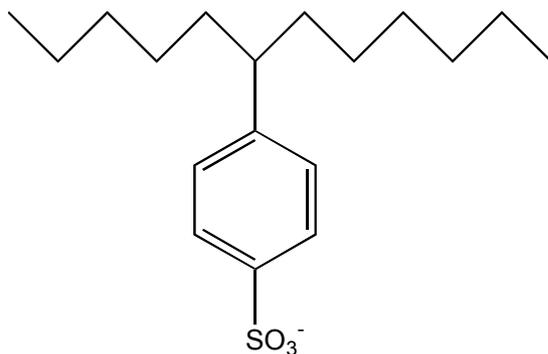
Einleitung

Der Begriff der Wasserhärte ist anschaulich und dürfte aus der Erfahrung allgemein bekannt sein. Das schweizerische Mittelland hat wegen kalk- und dolomithaltiger Böden hartes Grundwasser. Das weiche Regenwasser löst beim Durchlaufen des Bodens aus Kalk (CaCO_3) und Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) die Ionen Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} . In Gebieten mit besonders kalk- und dolomithaltigen Böden kann das Grundwasser sogar mit diesen Ionen gesättigt sein.

Beim Waschen ist die Kenntnis der Wasserhärte wichtig für die Dosierung des Waschmittels. Denn eine hohe Konzentration von Ca^{2+} und Mg^{2+} im Wasser reduziert die Wirksamkeit der waschaktiven Substanzen. Die Kationen Ca^{2+} und Mg^{2+} bilden mit den langkettigen anorganische Anionen (= waschaktive Substanzen) eine feste Verbindung, fallen aus dem Waschwasser aus und sind so nicht mehr waschaktiv. Folglich muss bei härterem Wasser diesem Ausfällungsprozess Rechnung getragen werden und das Waschmittel höher dosiert werden.



Fettalkoholsulfonat



lineares
Alkylbenzolsulfonat

Abbildung 1: langkettige Tenside

Definition der Wasserhärte:

Die Summe der Konzentrationen der beiden Kationen Ca^{2+} und Mg^{2+} ergibt die Gesamthärte eines Wassers.

Eine einfache Methode zur Bestimmung der Erdalkalitionen Ca^{2+} und Mg^{2+} ist die komplexometrische Titration. Ein Verfahren übrigens, das wesentlich vom ehemaligen Uni Zürich- und späteren ETHZ- Professor Gerold Schwarzenbach entdeckt und entwickelt wurde (weder identisch noch direkt verwandt mit Prof. René Schwarzenbach, aber auch berühmt).

Unter einem Komplex versteht man in der Chemie eine Verbindung aus einem Metallkation im Zentrum, das in geordneter Weise von anionischen oder neutralen Liganden umgeben ist. Diese Bindung kann elektrostatisch oder kovalent oder eine Mischung von beidem sein. Metall-Ligandenkomplexe sind normalerweise in Lösung. In Wasser ist der wichtigste Ligand für Metallionen das Wassermolekül, wegen seiner hohen Konzentration. Wird nun aber ein anderer Ligand mit einer stärkeren Komplexbindung angeboten als die zwischen dem Metallion und Wasser, so verdrängt dieser stärkere Ligand die Wassermoleküle am Metallion. Oder anders gesagt: Der Ligand entzieht die Metallionen dem Wasser, und der entstandene Metall-Ligandkomplex hat nun andere chemische Eigenschaften als der ursprüngliche Metall-Wasserkomplex. Auf diesem Prinzip beruht die im Folgenden erläuterte komplexometrische Titration.

Ethylendiamin-tetraaccetat, Abkürzung EDTA, ist ein Ligand, der stark an alle Erdalkalimetallionen bindet (vorwiegend an Ca^{2+} und Mg^{2+} !) und deshalb für die Bestimmung der Wasserhärte besonders geeignet ist. Im oberen pH-Bereich liegt diese Verbindung als vierwertiges Anion vor.

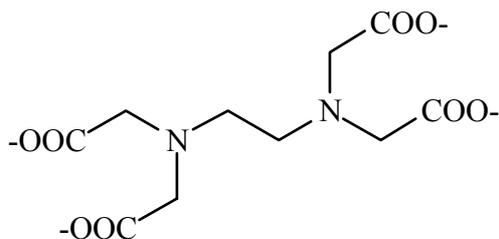


Abbildung 2: EDTA im oberen pH Bereich

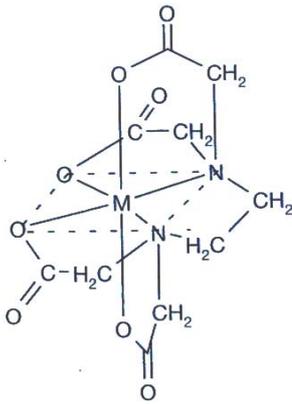


Abbildung 3: Sterischer Bau eines Metallionen EDTA Komplexes

EDTA bildet mit Ca^{2+} oder mit Mg^{2+} einen 1:1 Komplex; d.h. ein EDTA-Anion „fängt“ jeweils ein Ca^{2+} - resp. ein Mg^{2+} -Ion. Um die Gesamtkonzentration von Ca^{2+} und Mg^{2+} in einer Lösung zu bestimmen, können wir eine EDTA-Lösung mit bekannter Konzentration zutropfen, bis alles Ca^{2+} und Mg^{2+} durch EDTA gebunden ist. Aber wie kann man feststellen, wann der Punkt erreicht ist, an dem es gerade kein freies Ca^{2+} und Mg^{2+} mehr in der Lösung gibt? Dies geschieht durch die Zugabe eines Indikators, in unserem Fall Eriochromschwarz T. Dieser bindet ebenfalls an die Erdalkalitionen - stärker als Wasser aber schwächer als EDTA - und diese Komplexe haben eine rote Farbe. Im Gegensatz dazu geben Eriochromschwarz T Liganden, die nicht mehr an Metallionen gebunden sind, der Lösung eine blaue Farbe. Durch diesen Farbumschlag von rot zu blau kann man daher feststellen, wann genau alle Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen durch EDTA gebunden sind. Durch Ablesen des verbrauchten Volumens an EDTA-Lösung kann anschliessend die Wasserhärte berechnet werden. Der ganze Vorgang ist eine Titration. Man tropft langsam EDTA-Lösung aus einer Bürette in eine gerührte Probe die auch eine geringe Menge Indikator enthält. Beim (Farb-) Umschlagspunkt wird gestoppt und das verbrauchte Volumen der Lösung abgelesen.

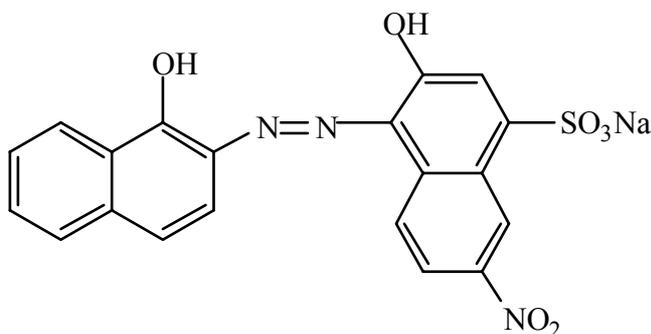


Abbildung 4: Eriochromschwarz T

Die Menge des zugegebenen EDTA ist bei Titrationsende genau gleich der in der Probe vorhandenen Summe aus Calcium- und Magnesiumionen. Diese lässt sich aus dem verbrauchten Volumen EDTA-Lösung und ihrer Konzentration berechnen. Die Titration ist in diesem Anwendungsbeispiel die Mengenbestimmung gelöster Calcium- und Magnesiumionen, und keine Konzentrationsbestimmung. Eine Verdünnung der Probe spielt daher keine Rolle. Die Summe der beiden Konzentrationen von Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen kann nachträglich berechnet werden.

Materialbedarf

Chemikalien: Komplexon III – Lösung (Na₂-EDTA, Titrisol, Ampulle für 1L)
Ammoniumchlorid p.a. (M = 53.49 g/mol)
Ammoniak conc., 25% (w/w), p.a.
($\rho = 0.91\text{kg/L}$, M = 17.03 g/mol)
Eriochromschwarz T
Ethanol

Lösungen: EDTA-Lösung 0.05M,
Ammoniak (0.75mol/L)/Ammoniumpuffer (0.17mol/L), 100mL
Eriochromschwarz T in Ethanol
2 Vergleichslösungen für Farbvergleich Titration
(vor / nach Endpunkt)

Material: Glasbüretten
3 Vollpipetten 50mL (Probe)
3 Vollpipetten 10mL (Pufferlösung)
Messpipette 20mL (Herstellen der Pufferlösung)
Messkolben 1000mL
Messkolben 250mL
6 Erlenmeyerkolben 100mL
2 Erlenmeyerkolben 100ml mit Stopfen (Vergleichslösungen)
Glastrichter
Laborflasche 100ml (Ammoniakpuffer)
Glasstab für Titrisolampulle
Pipettierflasche mit Pasteurpipette (Indikatorlösung)
3 Magnetrührer
Magnetrührfische
Papiertücher
Spritzflasche mit Aqua dest.
Spatel
Handschuhe

Proben: 2 Blindwerte
2 Trinkwasserproben aus dem eigenen Haushalt
2 Wasserproben aus dem Chriesbach

Durchführung

Herstellen der Pufferlösung

Die berechnete Menge an Ammoniumchlorid (siehe Angaben oben) wird mit Hilfe eines Wägebepapiers in einen 250mL Messkolben eingewogen. Durch Abspülen mit Wasser wird die komplette Menge in den Messkolben überführt und gleichzeitig in Lösung gebracht. Anschliessend wird die berechnete Menge an Ammoniaklösung zugegeben (Sicherheitsmassnahmen!) und bis zur Markierung aufgefüllt.

Titration

50 ml der Probe werden im Erlenmeyerkolben mit 10 ml Ammoniak- / Ammoniumpuffer versetzt und 4 Tropfen des Farbindikators Eriochromschwarz T dazugegeben. Diese jetzt rote Lösung wird bis genau zum Farbumschlag nach rein blau mit Komplexon III titriert.

(Achtung, der Farbumschlag erfolgt sehr plötzlich! Die letzten vor dem Farbwechsel zugegebenen Volumina, am besten tropfenweise, müssen wegen guter Durchmischung sehr langsam zugegeben werden.)

Berechnung:

Jedes zugegebene EDTA-Molekülion (Ligand) komplexiert 1 Ca^{2+} - oder 1 Mg^{2+} - Ion. Im Moment des Farbumschlages sind also genau so viel Liganden wie komplexierte Erdalkalimetallionen vorhanden (Äquimolarität). Die Menge an Calcium- und Magnesiumionen berechnet sich daher wie folgt:

$$v_L \cdot c_L = n_L = n_{\text{Ca}} + n_{\text{Mg}}$$

v_L = verbrauchtes Volumen an Liganden-Lsg. [L]

c_L = Konzentration der Liganden-Lsg. [mol/L]

n = Stoffmenge [mol]

Für die Angabe der Gesamthärte (GH) sind verschiedene Masse in Gebrauch, aber alle sind Konzentrationsmasse. Die Konzentration im ursprünglichen Probenvolumen erhält man bei der Division der Stoffmenge durch das Volumen der Probe, v_0 :

$$c_{\text{Ca}} + c_{\text{Mg}} = \frac{n_{\text{Ca}} + n_{\text{Mg}}}{v_0}$$

Damit wird die GH als Konzentration der Summe von Calcium- und Magnesiumionen:

$$\text{GH} = \frac{v_L \cdot c_L}{v_0} \quad \text{mol/L Calcium- und Magnesiumionen}$$

Nicht unbedingt sinnvoll, aber bei uns häufig in Gebrauch, sind die französischen und deutschen Härtegrade.

Definitionen:

$$\begin{aligned} \text{Grad französische Härte } 1^\circ\text{frzH} &= 10 \text{ mg (CaCO}_3\text{) dm}^{-3} \\ \text{Grad deutsche Härte } 1^\circ\text{dH} &= 10 \text{ mg (CaO) dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Franz. Härtegrad} &= 10 * 10^3 * \text{GH} \quad ^\circ\text{frzH} \\ \text{Deutsche Härtegrad} &= 5.6 * 10^3 * \text{GH} \quad ^\circ\text{dH} \end{aligned}$$

Tabelle der Härtegrade

Gesamthärte	Französische Härtegrade	Deutsche Härtegrade	Beurteilung
[mM]	[°frzH]	[°dH]	
0 - 1	0 – 10	0 - 5.6	sehr weich
1 - 2	10 – 20	5.6 - 11.2	weich
2 - 3	20 – 30	11.2 – 16.8	mittelhart
3 - 4	30 – 40	16.8 - 22.4	hart
> 4	> 40	> 22.4	sehr hart

Fragen

1. Formulieren Sie die Komplextgleichgewichtsgleichungen (Reaktionsgleichungen) für die 3 im Versuch wichtigen Calciumkomplexe und ordnen Sie diese nach der Stabilität der Komplexe.
2. Berechnen Sie die für 250mL Ammoniak/Ammoniumchlorid Puffer benötigten Mengen an Ammoniumchlorid und Ammoniak-Lsg., sowie den pH-Wert der entstehenden Lösung ($pK_s(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.25$).
3. Welche Angaben sind für die Berechnung der Gesamthärte nötig?
4. Welche Eigenschaften muss die Blindprobe erfüllen?
5. Welche Funktion hat die Pufferlösung?
6. Warum wird das Natriumsalz des EDTA verwendet?

Alle Angaben zur Beantwortung der Fragen sind in der Versuchsanleitung oder im Skript enthalten. Fragen 1-3 sollten vor Beginn des Praktikums beantwortet werden, Fragen 4-6 werden im Laufe des Versuches gemeinsam erarbeitet.

Falls Interesse besteht kann Trinkwasser von zu Hause für die Analyse mitgebracht werden.