

WaBoLu Wasserkurs 2025

Gar nicht so hart wie man denkt?

Härtebildende Eigenschaften von Calcium- und Magnesiumionen

Yonca Pinar Ingin

Technische Universität Berlin

Dr. Daniel Mahringer

Fachgebiet II 3.3 – Wasseraufbereitung

Dr. Fatima El-Athman

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

Hintergrund

Wasserhärte

- Die Wasserhärte ist die Summe der Erdalkaliionen-Konzentrationen bestehend aus Calcium-, Magnesium-, (Strontium- und Bariumionen)
- Angabe in Grad deutsche Härte dH° (Wasch- und Reinigungsmittelgesetz) oder als $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ in mmol/l (DIN 38409 H 6)

Relevanz im Alltag

- Wasch- und Reinigungsmittelverbrauch
- Kalkablagerungen
- Korrosion
- Enthärtung des Trinkwassers

Relevanz für die Umwelt

- Ionenaustausch in der Trinkwasserinstallation
→ erhöhte Salinität des Abwassers
- Belastung durch Wasch- und Reinigungsmittel



Hintergrund

Wissenslücke

- Nach offizieller Definition: Ca^{2+} und Mg^{2+} tragen gleichwertig zur Wasserhärte bei
- Beobachtung: Härtebildende Eigenschaften von Ca^{2+} und Mg^{2+} unterscheiden sich deutlich
- Lange Uneinigkeit über Rolle von Magnesium

Ziele der Untersuchung

- Analyse des Fällungsverhaltens von Ca^{2+} vs. Mg^{2+} beim Erhitzen verschiedener Wässer
- Bewertung des spezifischen Beitrags von Ca^{2+} und Mg^{2+} zur Härtebildung
- Überprüfung: Muss die Definition der Wasserhärte angepasst werden?

Potenzielle Relevanz

- Falls Mg^{2+} eine geringere Rolle spielt → Möglichkeit zur Anpassung der Enthärtungsprozesse
- Reduktion von Enthärter- und Waschmittelverbrauch
- Geringere Umweltbelastungen

Für Mensch & Umwelt



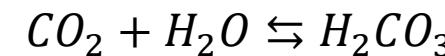
Theoretische Grundlagen

Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und Kalkausfällung beim Kochen

Wird CO_2 in Wasser gelöst, liegen abhängig vom pH die Kohlensäurespezies CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- und CO_3^{2-} vor.

Die Gleichgewicht zwischen diesen wird bestimmt durch die Dissoziation der Kohlensäure.

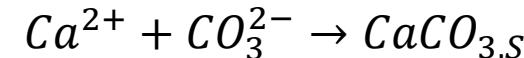
Säure-Base Reaktionen: (Sontheimer et al., 1980)



Dissoziationsstufe:



Dissoziationsstufe:



Was passiert beim Kochen von Wasser:

1. Die Temperatur des Wassers steigt.
2. Bei höheren Temperaturen sinkt die Gaslöslichkeit (Temperaturabhängige Henry-Konstante).
3. CO_2 gast aus.
4. HCO_3^- Puffer wird verbraucht
→ CO_3^{2-} liegt im Überschuss vor
6. pH-Wert steigt an
→ Gleichgewicht verschiebt sich weiter zu CO_3^{2-}
7. Das Löslichkeitprodukt aus CO_3^{2-} und Ca^{2+} wird überschritten.
8. Das Wasser liegt im calcitabscheidenden Bereich.
9. Es wird so viel Calcit gefällt bis das Kalk-Kohlesäure-Gleichgewicht erreicht ist.

(Beckmann, 2015)

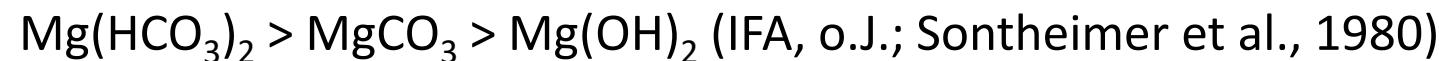
Ausfällung beim Kochen

Kann Magnesium beim Kochen ausfallen?

Theoretische Überlegungen:

- Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$) hat eine viel höhere Löslichkeit als Calciumcarbonat (Sontheimer et al., 1980)
- $MgCO_3$ wird im Wasser zu Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) und Magnesiumhydrogencarbonat ($Mg(HCO_3)_{2(aq)}$) umgesetzt (Leick, 1932)
- Aus $Mg(HCO_3)_{2(aq)}$ wird durch CO_2 -Ausgasung $Mg(OH)_2$ (Leick, 1932)
- Laut Literatur fällt Magnesiumhydroxid erst bei einem pH-Wert von 9,7-10,8 aus (Walther, 1982)

Löslichkeit:



Hauptfragestellungen

1. Fällt Magnesium beim Kochen aus?
2. Kann über die Leitfähigkeitsänderung eine Aussage darüber getroffen werden wie viel Calcium und Magnesium ausgefallen ist? Haben Wässer desselben Härtegrades eine ähnliche molare Leitfähigkeitsänderung $\frac{\Delta L_F}{\Delta c}$?
3. Welchen Einfluss haben Neutralsalze auf die Ausfällung von Calcium und Magnesium?
4. Welchen Einfluss hat die DOC-Konzentration auf die Ausfällung von Calcium und Magnesium?

Für Mensch & Umwelt



Material und Methoden

Kochtest

Angelehnt an das DVGW W 235-1 Arbeitsblatt: Zentrale Enthärtung von Wasser in der Trinkwasserversorgung - Teil 1: Grundsätze und Verfahren

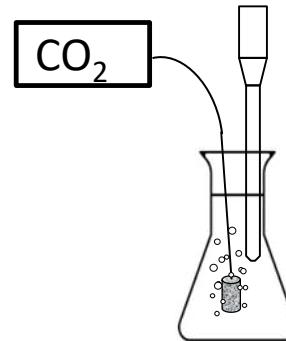
Verwendete Wässer

- Künstliche Wässer:
 - $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $NaHCO_3^-$ in Reinstwasser gelöst und begast mit CO_2
 - Konzentration in Anlehnung an DIN EN 60734-6: Elektrische Geräte für den Hausgebrauch – Gebrauchseigenschaften – Wasser für Prüfungen Zusätzlich Wässer mit hohem Magnesium- bzw. Calciumanteil
- Natürliche Wässer:
 - Flaschenwässer und Leitungswässer

Kochtest



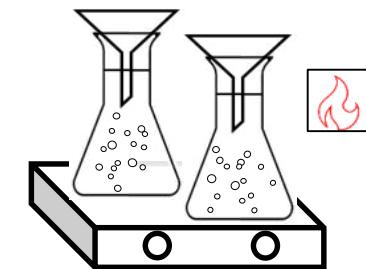
1. Wasser aus Stammlösungen mischen^[1]; Abwiegen



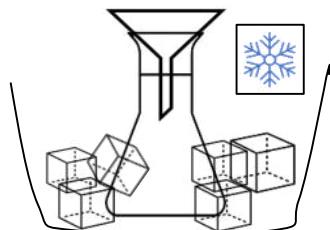
2. pH-Wert Einstellung^[1]; Leitfähigkeits- und pH-Messung



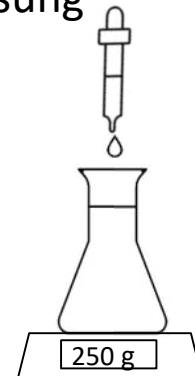
3. Probenahme und Filtration



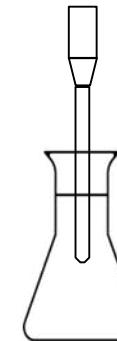
4. Erhitzen und 30 Minuten kochen



5. Abkühlen im Eisbad



6. Auffüllen des Wasserverlusts



7. Leitfähigkeits- und pH-Messung



8. Probenahme und Filtration

^[1]= nur für künstliche Wässer

Weitere Kochtests

Langzeitversuche

Regelmäßige Probenentnahme und Leitfähigkeitsmessung über eine Kochzeit von ca. 2 Stunden

DOC-Versuche

Zugabe von DOC-Stammlösung (Huminsäure) für DOC-Konzentrationen von 0 mg/l, 0,5 mg/l, 1 mg/l, 3 mg/l, 5 mg/l und 8 mg/l in Reinstwasser und Vittel-Wasser

Untersuchung der Neutralsalze

Erstellen von künstlichem Wasser mit den Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und HCO_3^- -Konzentration von Berliner Leitungswasser und Vittel-Wasser

Analytik

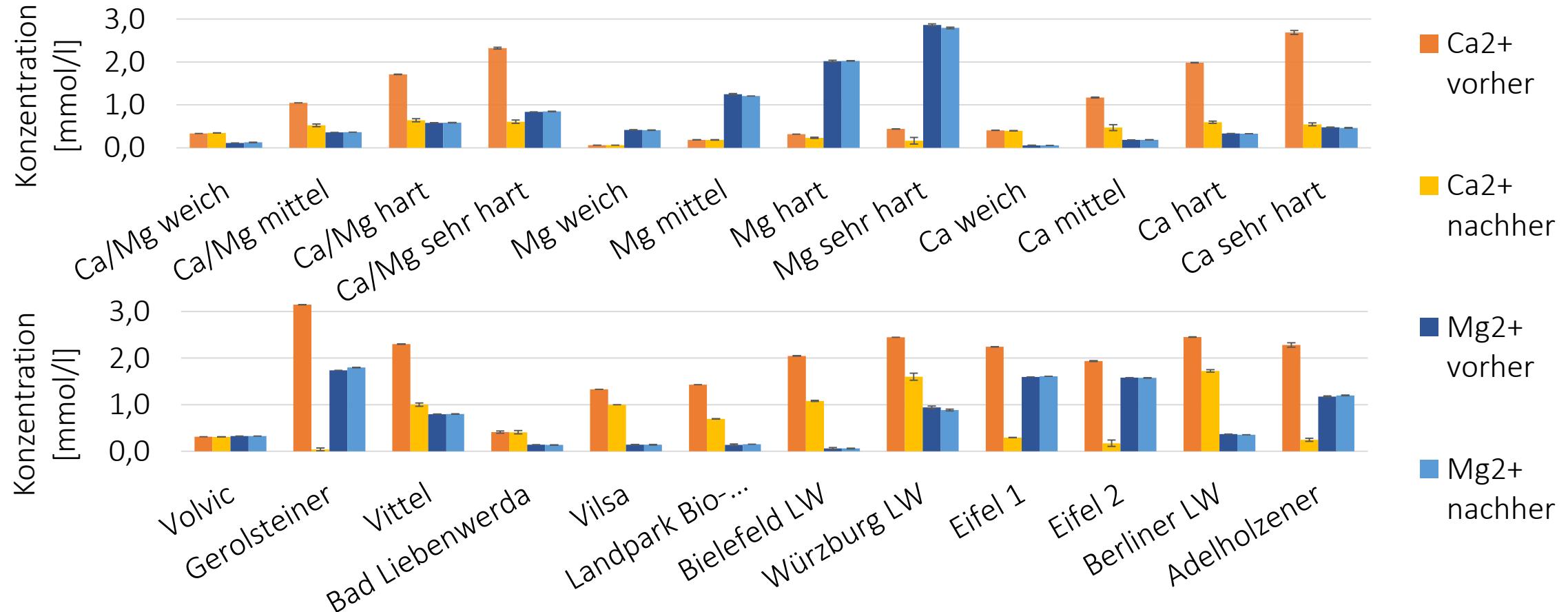
- Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Konzentration: Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)
- HCO_3^- -Konzentration: Titration
- Identifizierung der Ausfällungsprodukte: Analyse am Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)
- DOC-Bestimmung: Vario TOC cube

Für Mensch & Umwelt



Ergebnisse und Diskussion

Ausfällung von Ca und Mg nach 30 min Kochen

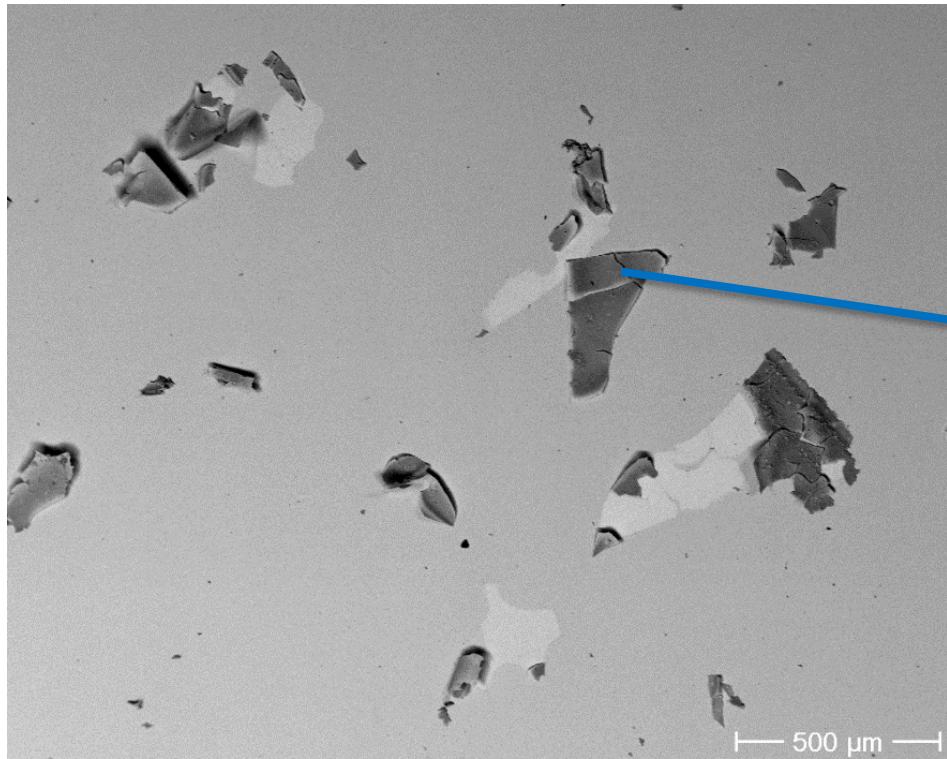


→ Magnesium fällt in den ersten 30 Minuten kaum bis gar nicht aus

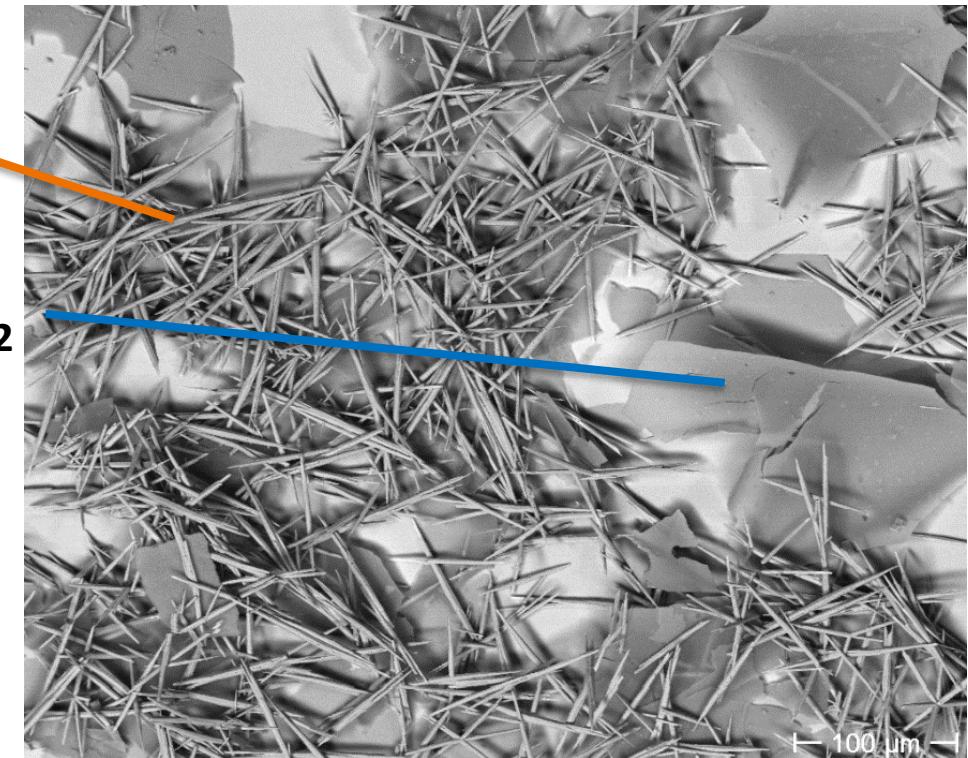
(Abbildung adaptiert und Aussage nach Ingin et al., 2024)

REM-Analyse

Volvic - weich - 48:52 [Ca:Mg]



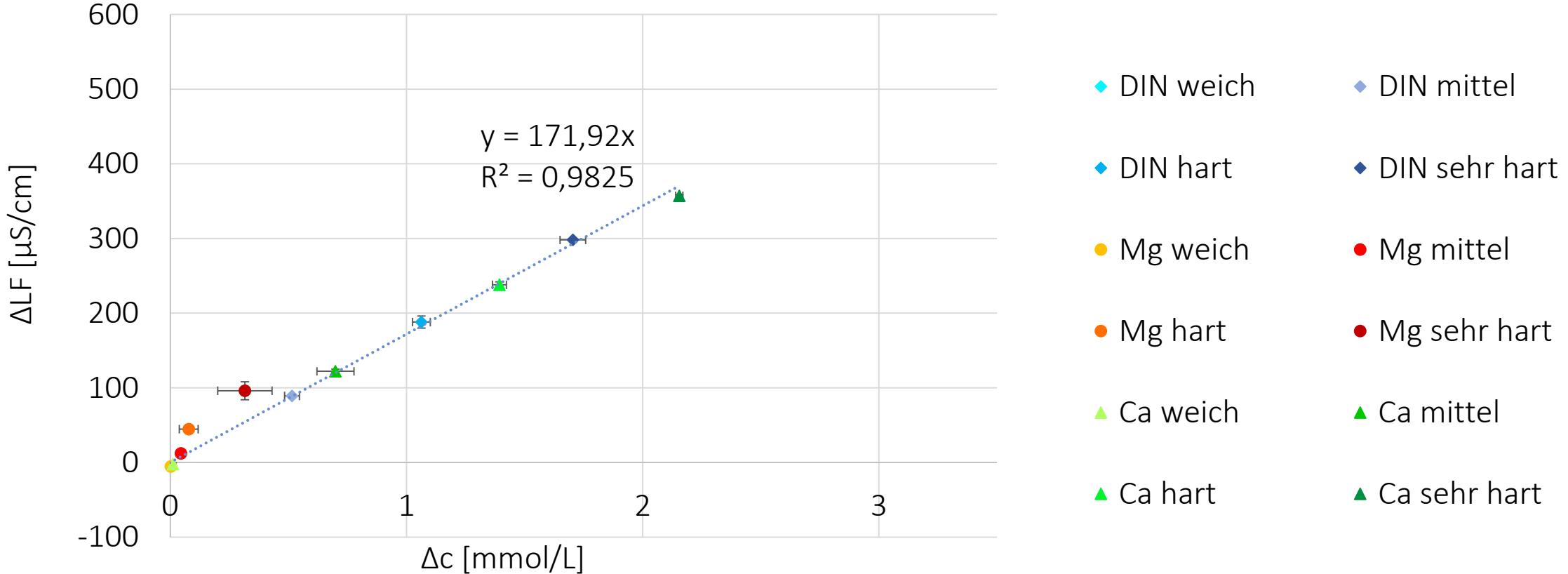
Eifel 2 - hart - 55:45 [Ca:Mg]



→ Magnesium kann beim Kochen ausfallen

(nach Ingin et al., 2024)

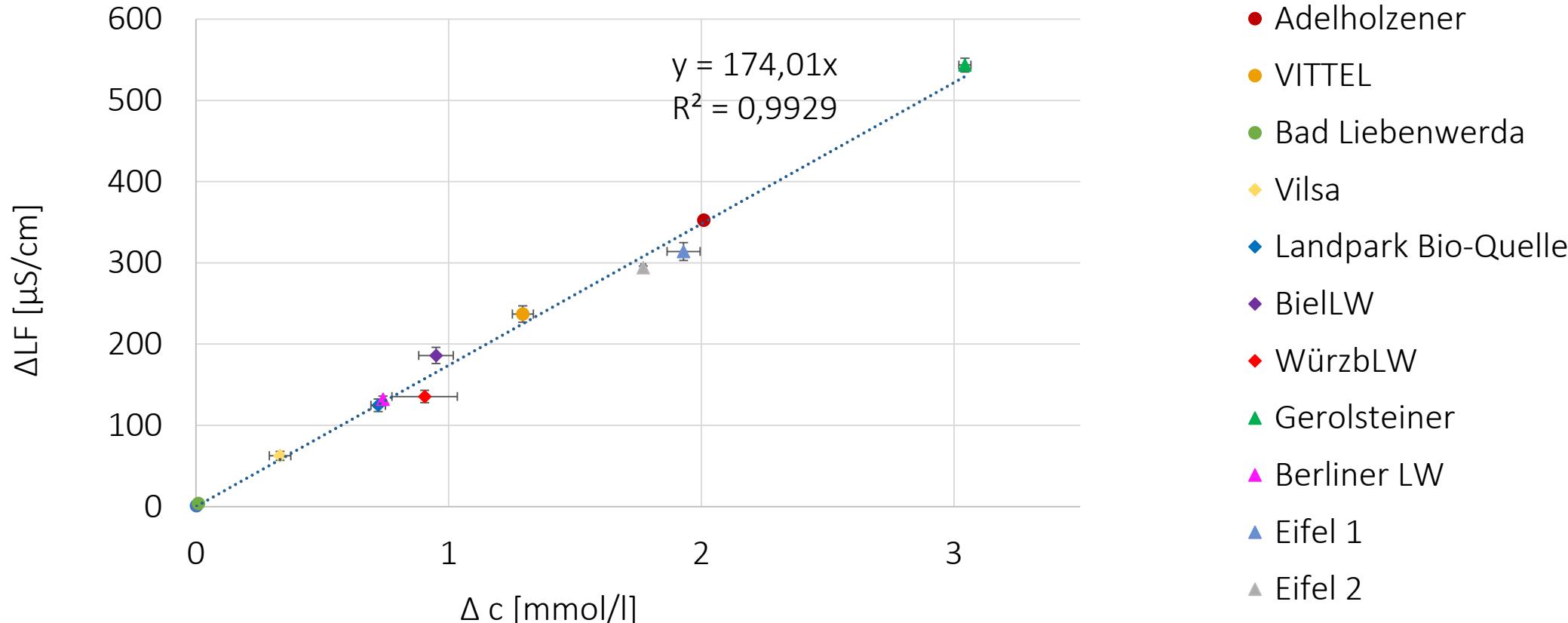
Leitfähigkeitsänderung: Künstliche Wässer



- Die molare Leitfähigkeitsänderung liegt im Schnitt für die künstlichen Wässer bei **172 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)/(mmol/l)**
- Leitfähigkeitszunahme bei den weichen Wässern

(Abbildung adaptiert und Aussagen nach Ingin et al., 2024)

Leitfähigkeitsänderung: Natürliche Wässer

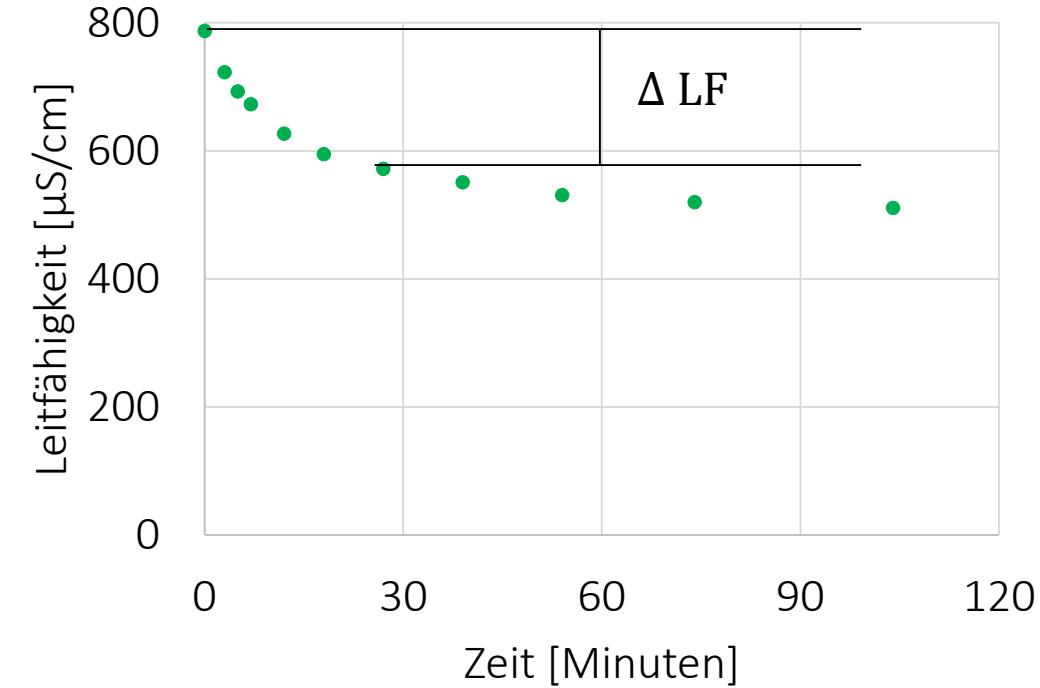
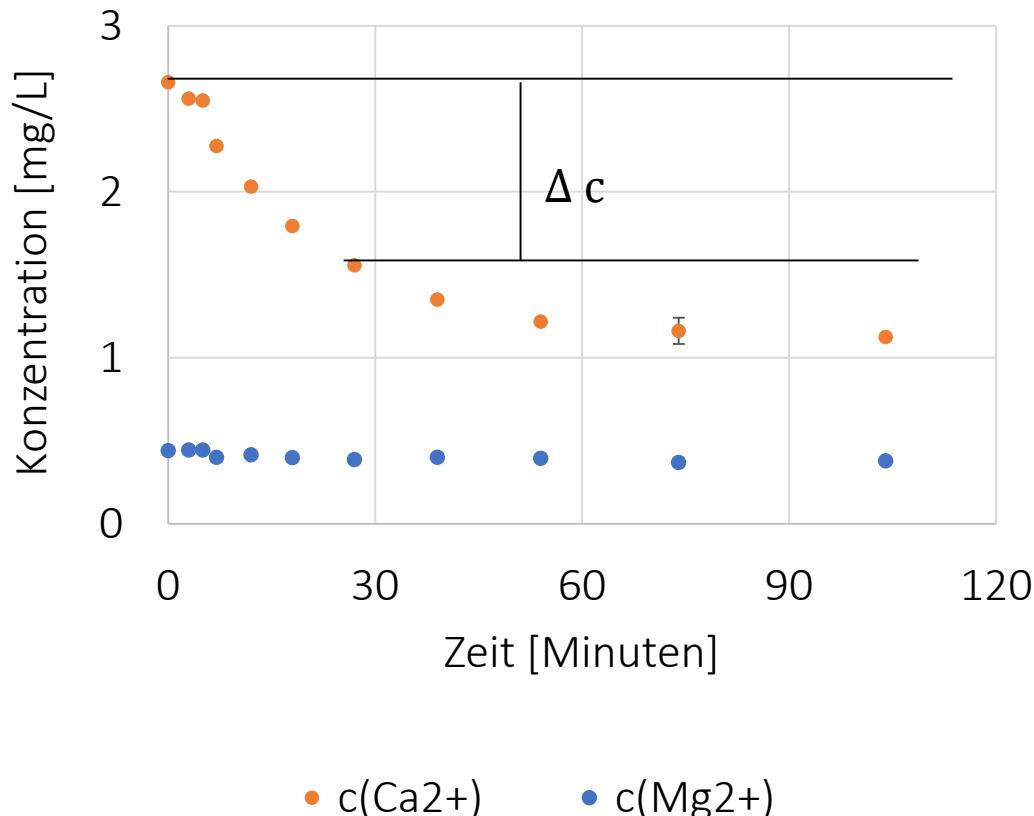


→ Die natürlichen Wässer haben eine durchschnittliche molare Leitfähigkeitsänderung von 174 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)/(mmol/l)

(Abbildung adaptiert und Aussage nach Ingin et al., 2024)

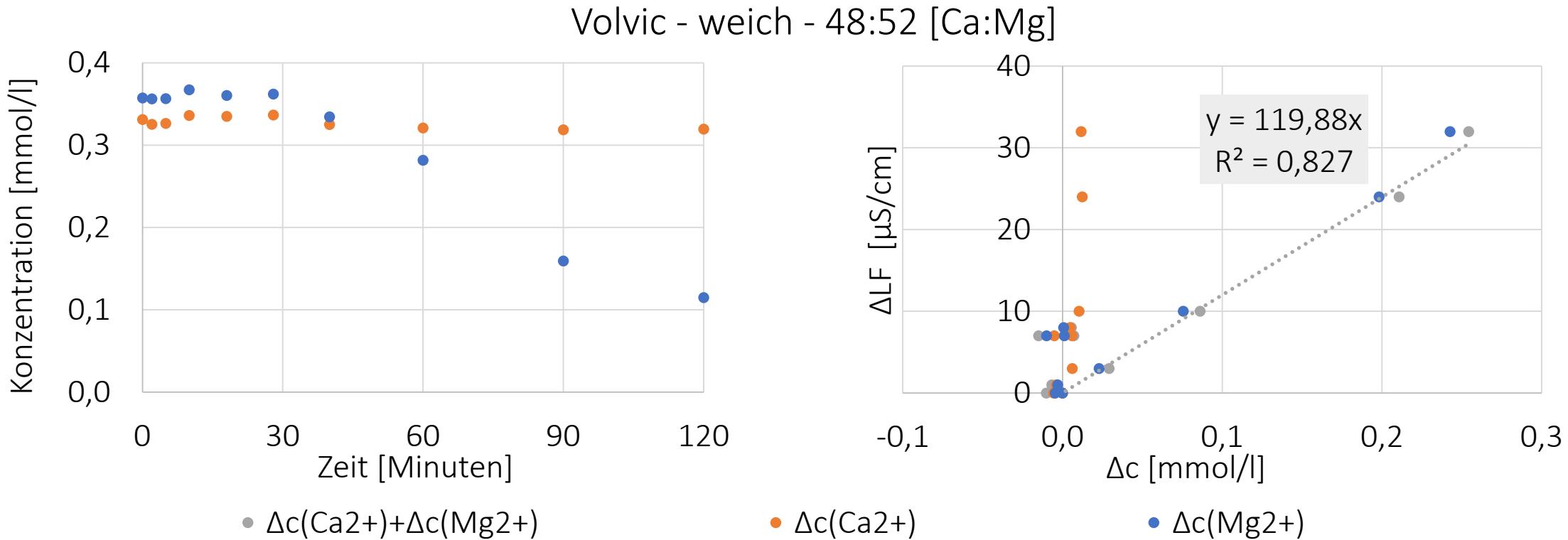
Langzeitversuche: Natürliche Wässer

Berliner LW - hart - 87:13 [Ca:Mg]



(adaptiert nach Ingin et al., 2024)

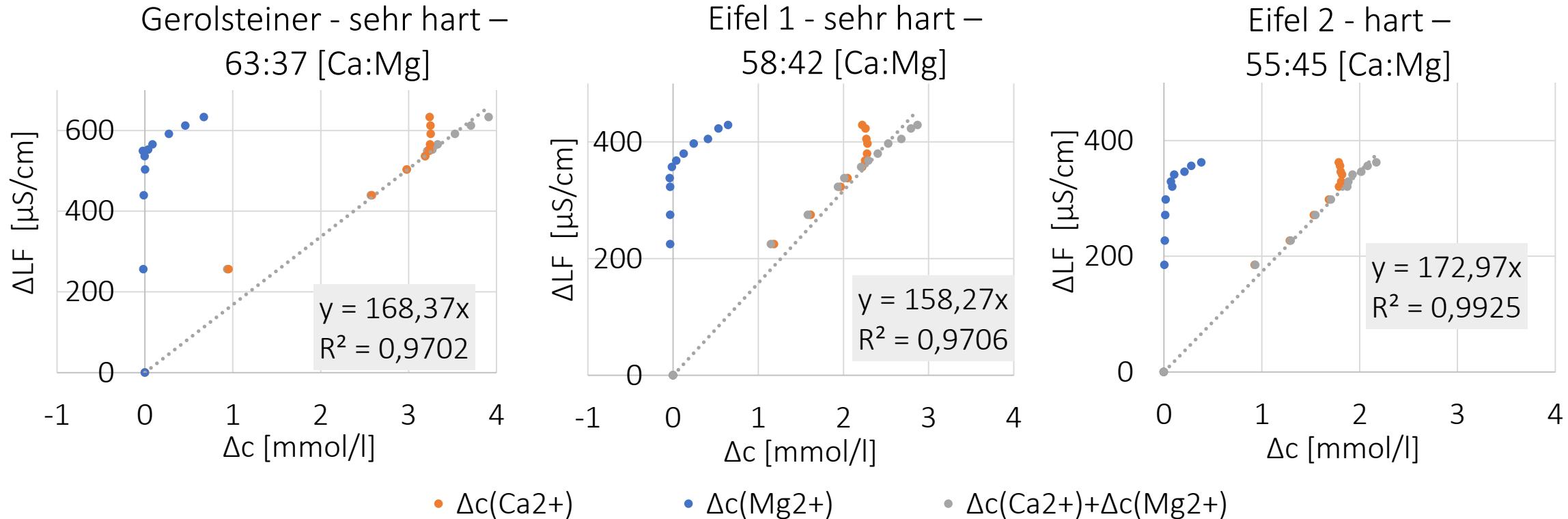
Langzeitversuche: Natürliche Wässer



- Volvic hat minimal höheren Magnesium- als Calciumanteil → die Magnesiumfällung dominiert
- Rücklösung zwischen 5 und 30 Minuten durch pH-Erniedrigung
- Geringere molare Leitfähigkeitsänderung durch Magnesium

(Abbildung adaptiert und Aussagen nach Ingin et al., 2024)

Langzeitversuche: Natürliche Wässer



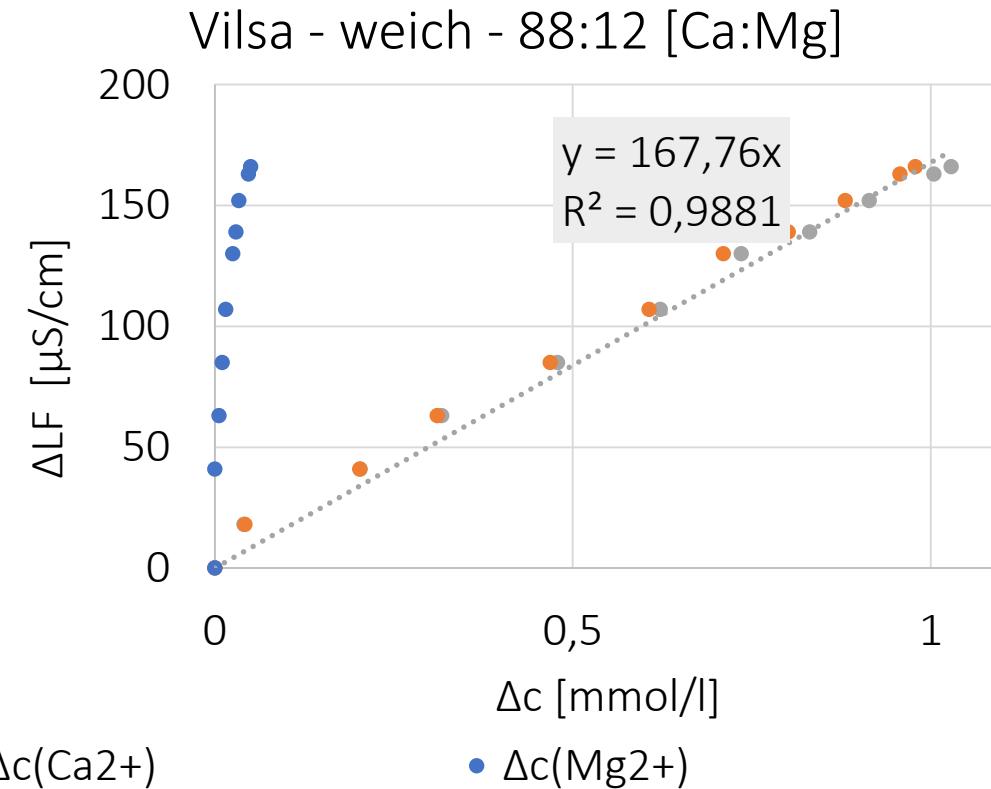
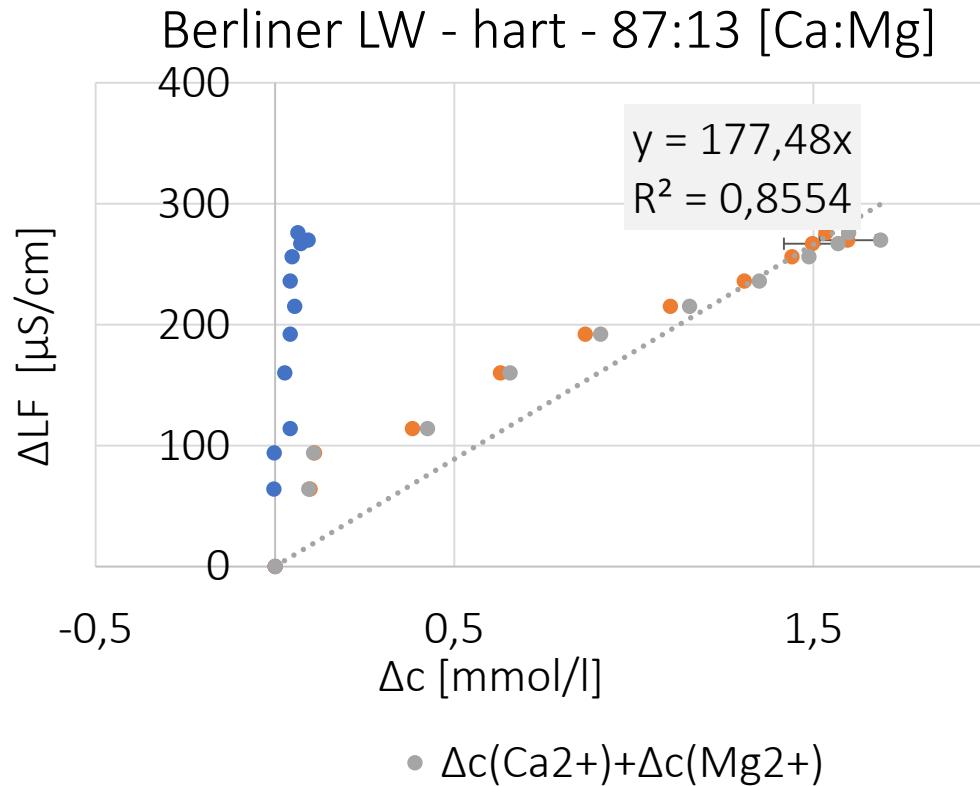
→ Zuerst fällt Calcium aus und ab ca. 30 Minuten fällt Magnesium aus

→ Die Ausfällung von Magnesium beginnt bei etwa bei einem pH von 8,1

→ Alle drei Wässer haben einen relativ hohen Magnesiumanteil

(Abbildung adaptiert und Aussage nach Ingin et al., 2024)

Langzeitversuche: Natürliche Wässer



→ Berliner Leitungswasser und Vilsa haben einen geringen Magnesiumanteil

→ Molare Leitfähigkeitsänderung nimmt mit der Zeit ab

(Abbildung adaptiert und Aussagen nach Ingin et al., 2024)

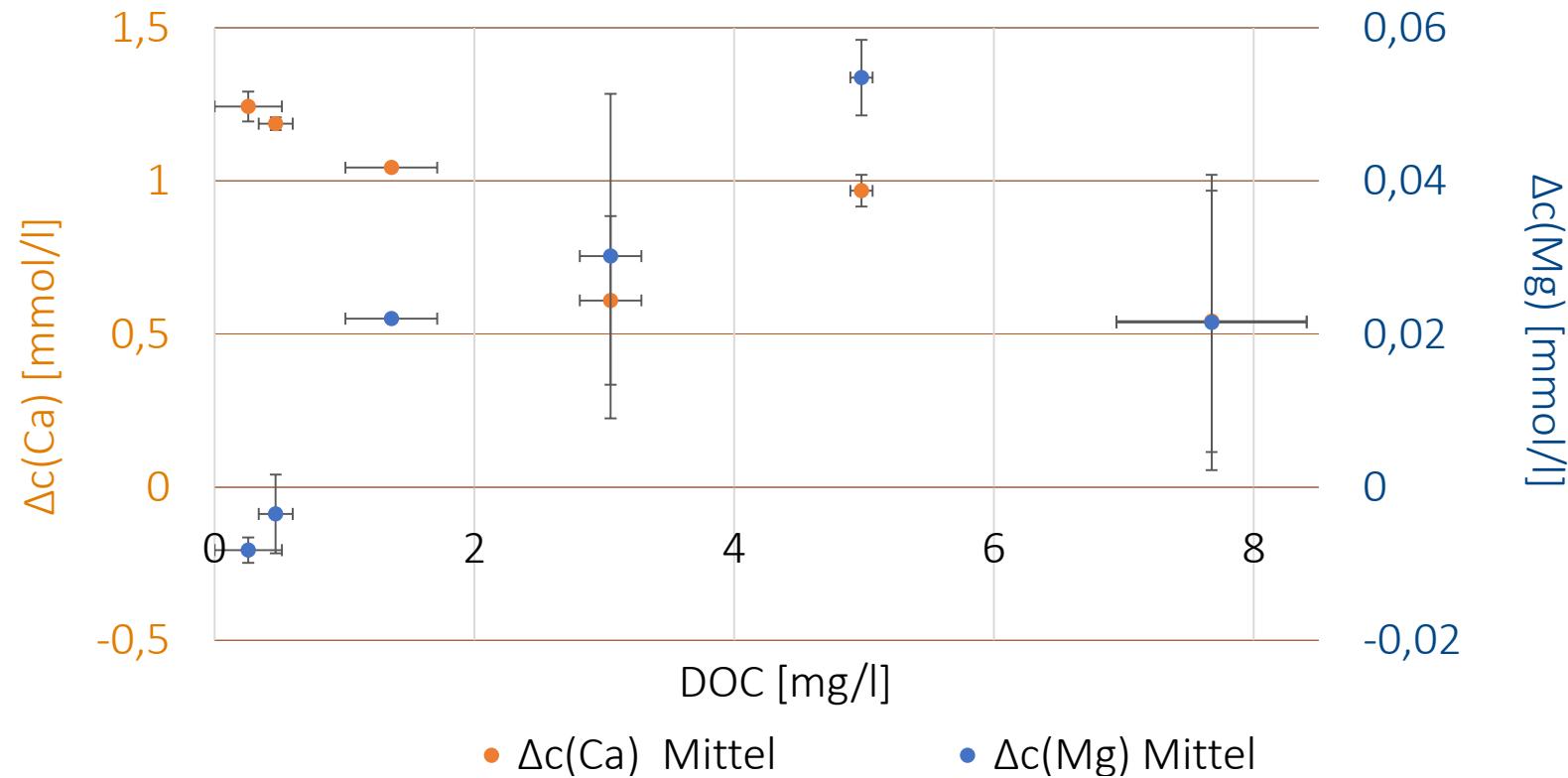
Einfluss von Neutralsalze

Wasser	LF vorher [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	LF nachher [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	ΔLF [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	$\Delta c(\text{Ca})$ [mmol/l]	$\Delta c(\text{Mg})$ [mmol/l]	$c(\text{DOC})$ [mg/l]
BLW natürlich	791	659	132	0,77	0,02	3
BLW künstlich	1024,5	784,5	240	1,35	0,00	0
Vittel natürlich	626,5	389,5	237	1,30	0,00	0
Vittel künstlich	1075,5	866	209,5	1,23	0,01	0

- Ausfällung wird kaum durch Neutralsalze beeinflusst
- DOC könnte für Hemmung von Calcium-Ausfällung verantwortlich sein
- Hemmung von Calcium-Ausfällung begünstigt Magnesium-Ausfällung

(Aussagen nach Ingin et al., 2024)

Einfluss von DOC



- Tendenz: Mit steigender DOC Konzentration sankt die Ausfällung von Calcium
- Mit Hemmung der Calcium-Ausfällung wurde die Magnesium-Ausfällung begünstigt

(Abbildung adaptiert und Aussage nach Ingin et al., 2024)

Zusammenfassung

1. Magnesium kann beim Kochen schon ab einem pH-Wert von 8,1 als Magnesiumhydroxid ausfallen
2. Bei erhöhten Magnesiumanteilen dominiert nach etwa 30 Minuten Kochzeit die Mg(OH)_2 -Ausfällung gegenüber der Ausfällung von CaCO_3
3. Über 30 Minuten Kochzeit haben alle Wässer eine gemittelte molare Leitfähigkeitsänderung von ca. 173 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)/(mmol/l)
4. Mit zunehmender Kochzeit sinkt die molare Leitfähigkeitsänderung
5. Eine erhöhte Mg(OH)_2 -Ausfällung senkt die molare Leitfähigkeitsänderung
6. Neutralsalze haben kaum Einfluss auf die Ausfällung
7. DOC hemmte die Ausfällung von CaCO_3 , die Hemmung der CaCO_3 -Ausfällung bewirkte eine erhöhte Mg(OH)_2 -Ausfällung

(nach Ingin et al., 2024)

Fazit

- Ja, Magnesium **kann** beim Erhitzen ausfallen, aber die Fällung hängt von vielen Faktoren ab, insbesondere...
 - Ca²⁺-zu-Mg²⁺-Verhältnis → Magnesium muss dominieren

Oder

- Bei hohen, aber nicht dominierenden Anteilen → erst nach 30 min Erhitzen relevant
- Die meisten natürlichen Wässer haben einen deutlich höheren Ca²⁺- als Mg²⁺-Anteil
 - **Dennoch** Magnesium spielt eine **untergeordnete Rolle**

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Yonca Pinar Ingin

Pinar.yonca@t-online.de

Dr. Daniel Mahringer

Daniel.Mahringer@uba.de

Dr. Fatima El-Athman

Fatima.El-Sthman@bgt.de

