

Für Mensch & Umwelt

Umwelt  
Bundesamt 

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 Erdalkalitionen-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



**Dosierhinweise\*:**  
Vorwäsche ist meist nicht erforderlich. Falls Sie dennoch vorwaschen, dosieren Sie bitte zusätzlich maximal 45 ml in das Vorwäschefach Ihrer Waschmaschine.

Wasserhärte\*\*\*

Wasserhärte***	Verschmutzungsgrad		
	leicht	normal	stark
weich < 8,4°dH	45 ml	65 ml	110 ml
mittel 8,4°dH - 14°dH	65 ml	90 ml	135 ml
hart > 14°dH	90 ml	115 ml	160 ml

Mini (oder halbe Beladung) -20 ml

Maxi (6-7 kg) +45 ml

Hand (auf 10 l Wasser) 25 ml

\*\*\* Bei einer Waschmaschinenbeladung von 4-5 kg Trockenwäsche.  
\*\*\* Ihre Wasserhärte können Sie bei Ihrem zuständigen Wasserversorger erfragen.

**Waschhinweise:**  
• Beachten Sie die Pflegehinweise der Textilhersteller und sortieren Sie Ihre Wäsche nach Farben sowie Verschmutzungsgrad vor.  
• Bitte, leichte Wäsche empfiehlt...

# Hintergrund

## Wissenslücke

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

## Ziele der Untersuchung

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

## Potenzielle Relevanz

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

Für Mensch & Umwelt

Umwelt   
Bundesamt

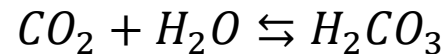
# Theoretische Grundlagen

## Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und Kalkausfällung beim Kochen

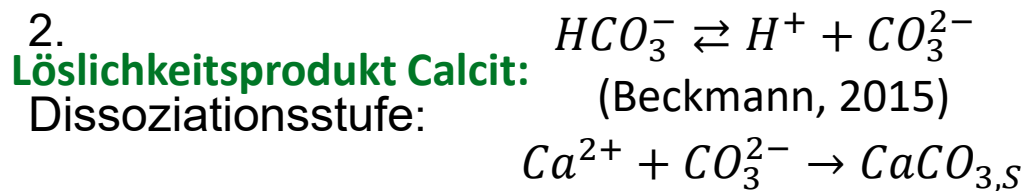
Wird  $\text{CO}_2$  in Wasser gelöst, liegen abhängig vom pH die Kohlensäurespezies  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  vor.

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

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



Dissoziationsstufe:



**Was passiert beim Kochen von Wasser:**

1. Die Temperatur des Wassers steigt.
2. Bei höheren Temperaturen sinkt die Gaslöslichkeit (Temperaturabhängige Henry-Konstante).
3.  $\text{CO}_2$  gast aus.
4.  $\text{HCO}_3^-$  Puffer wird verbraucht  
→  $\text{CO}_3^{2-}$  liegt im Überschuss vor
6. pH-Wert steigt an  
→ Gleichgewicht verschiebt sich weiter zu  $\text{CO}_3^{2-}$
7. Das Löslichkeitsprodukt aus  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  wird überschritten.
8. Das Wasser liegt im calcitabscheidenden Bereich.
9. Es wird so viel Calcit gefällt bis das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht erreicht ist.  
(Beckmann, 2015)

## Ausfällung beim Kochen

### Kann Magnesium beim Kochen ausfallen?

Theoretische Überlegungen:

- Magnesiumcarbonat ( $\text{MgCO}_3$ ) hat eine viel höhere Löslichkeit als Calciumcarbonat (Sontheimer et al., 1980)
- $\text{MgCO}_3$  wird im Wasser zu Magnesiumhydroxid ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) und Magnesiumhydrogencarbonat ( $\text{Mg(HCO}_3)_2$ ) umgesetzt (Leick, 1932)
- Aus  $\text{Mg(HCO}_3)_2$  wird durch  $\text{CO}_2$ -Ausgasung  $\text{Mg(OH)}_2$  (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  $\frac{\Delta LF}{\Delta c}$  ?
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

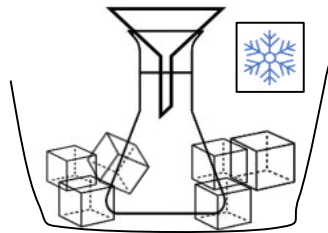
### Verwendete Wässer

- Künstliche Wässer:
  - $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{NaHCO}_3^-$  in Reinstwasser gelöst und begast mit  $\text{CO}_2$
  - 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

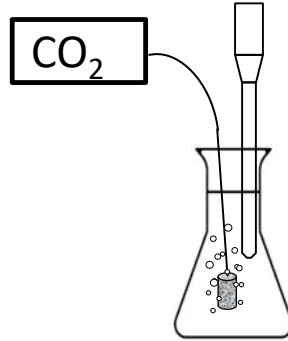
## Kochtest



1. Wasser aus Stammlösungen mischen <sup>[1]</sup>; Abwiegen



5. Abkühlen im Eisbad



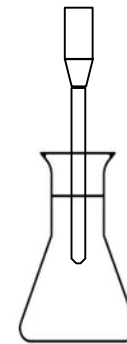
2. pH-Wert Einstellung <sup>[1]</sup>; Leitfähigkeits- und pH-Messung



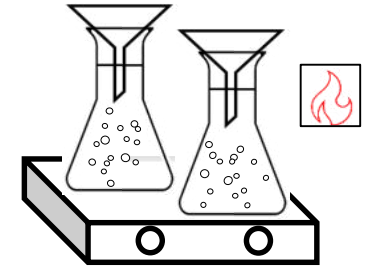
6. Auffüllen des Wasserverlusts



3. Probenahme und Filtration



7. Leitfähigkeits- und pH-Messung



4. Erhitzen und 30 Minuten kochen



8. Probenahme und Filtration

<sup>[1]</sup> = 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  $\text{Ca}^{2+}$  -,  $\text{Mg}^{2+}$  - und  $\text{HCO}_3^-$  -Konzentration von Berliner Leitungswasser und Vittel-Wasser

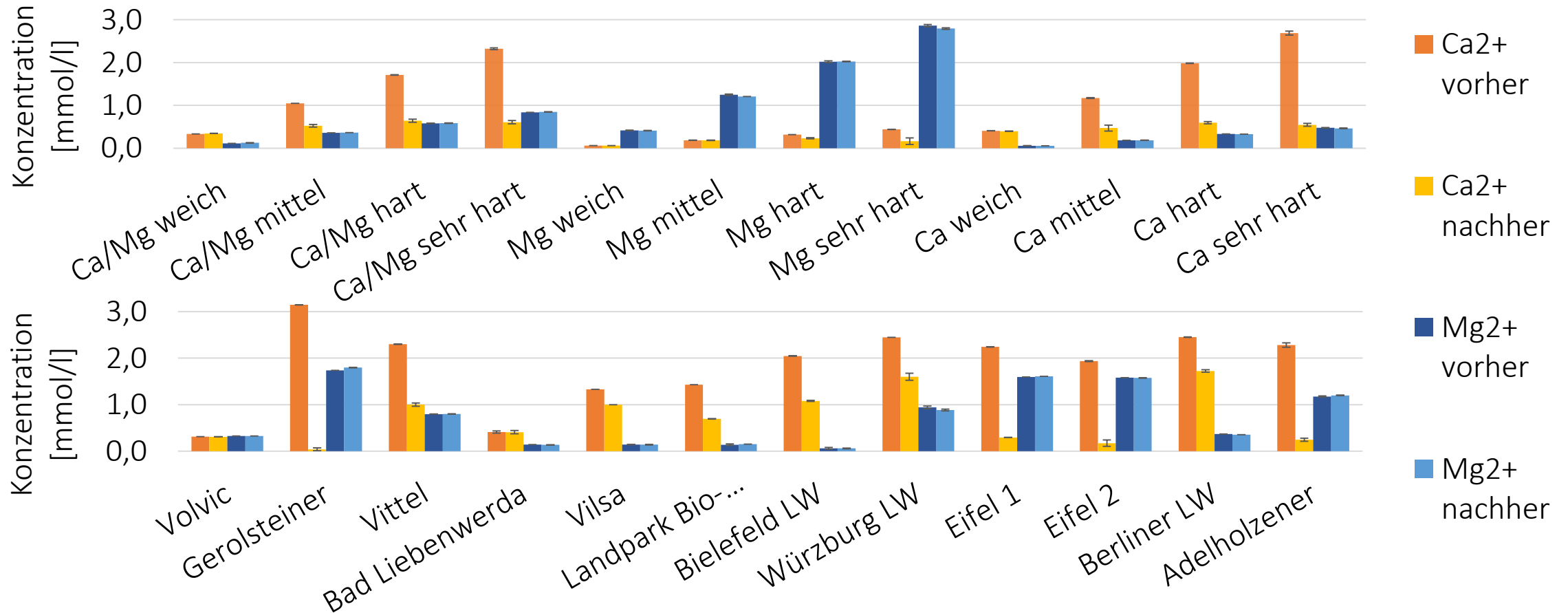
## Analytik

- $\text{Ca}^{2+}$  - und  $\text{Mg}^{2+}$  -Konzentration: Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)
- $\text{HCO}_3^-$  -Konzentration: Titration
- Identifizierung der Ausfällungsprodukte: Analyse am Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)
- DOC-Bestimmung: Vario TOC cube

Für Mensch & Umwelt

# Ergebnisse und Diskussion

## Ausfällung von Ca und Mg nach 30 min Kochen

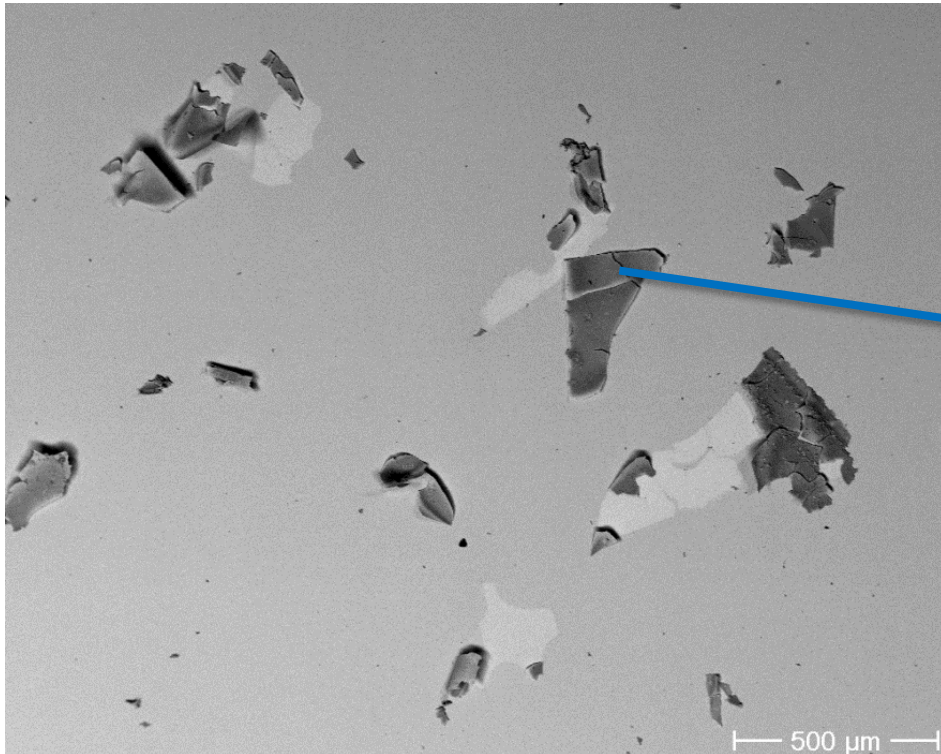


→ **Magnesium fällt in den ersten 30 Minuten kaum bis gar nicht aus**

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

## REM-Analyse

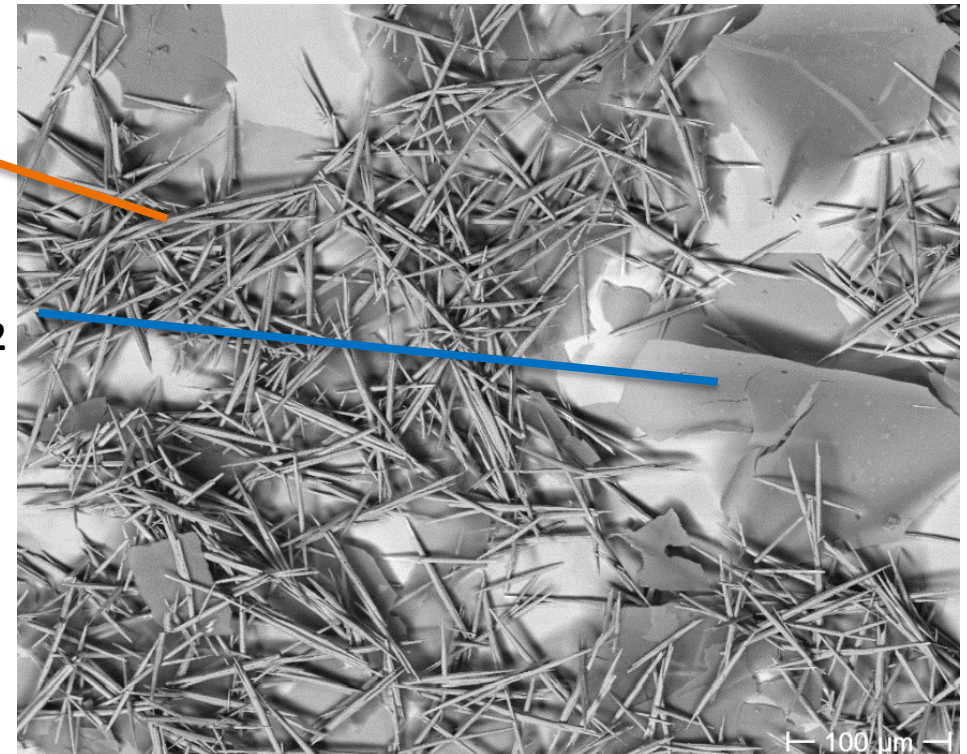
Volvic - weich - 48:52 [Ca:Mg]



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

$\text{CaCO}_3$

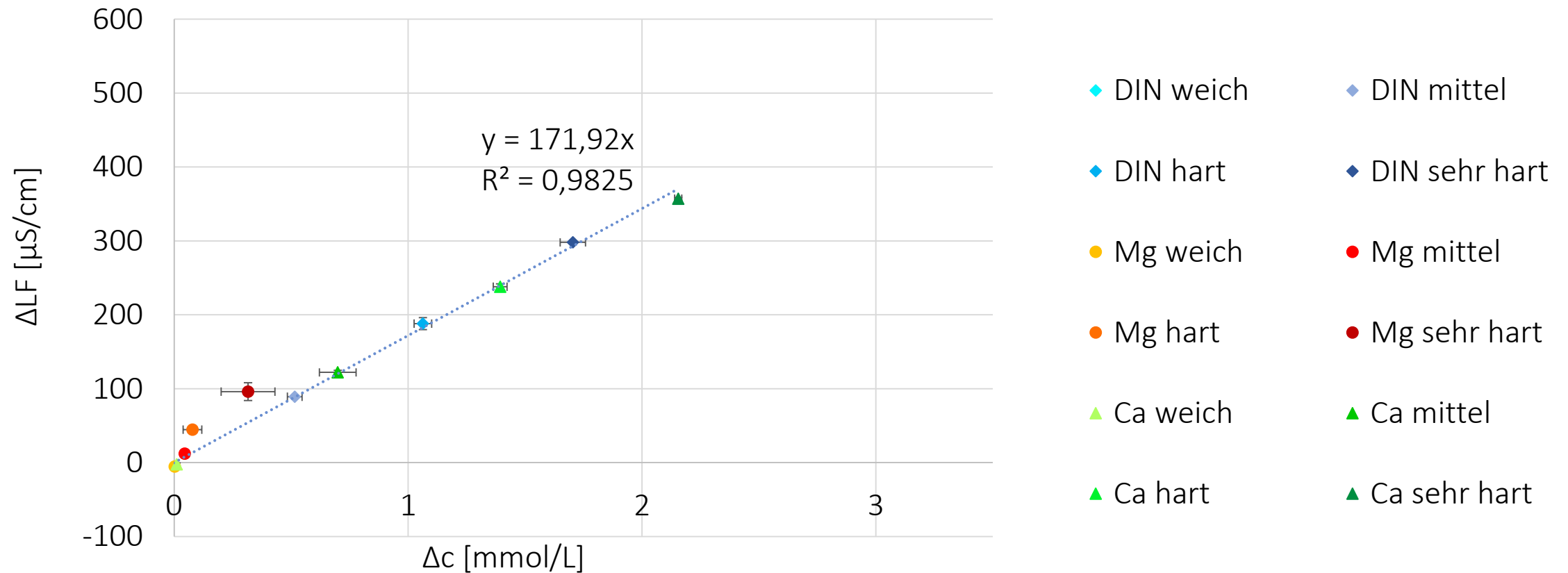
$\text{Mg}(\text{OH})_2$



→ **Magnesium kann beim Kochen ausfallen**

(nach Ingin et al., 2024)

## Leitfähigkeitsänderung: Künstliche Wässer



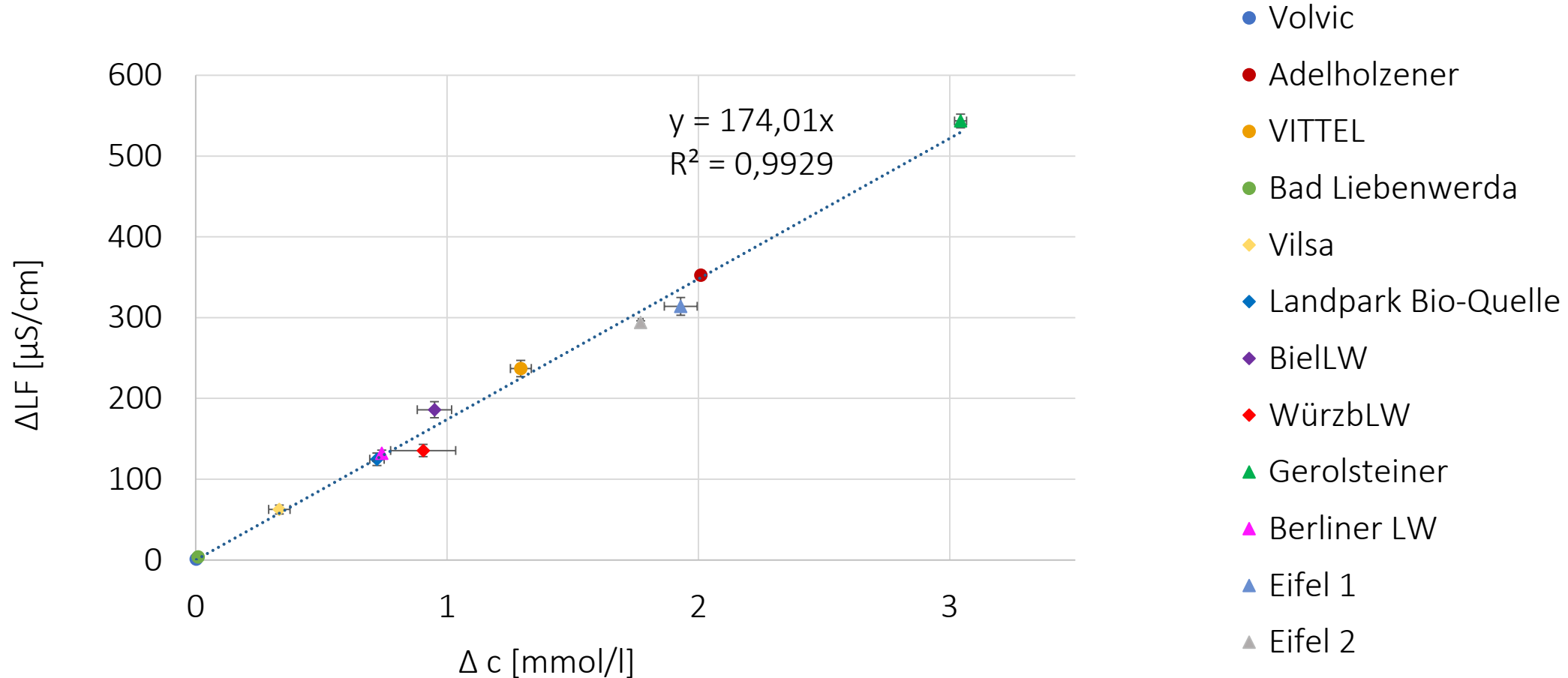
→ Die molare Leitfähigkeitsänderung liegt im Schnitt für die künstlichen Wässer bei **172 ( $\mu S/cm$ )/(mmol/l)**

→ Leitfähigkeitszunahme bei den weichen Wässern

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



## Leitfähigkeitsänderung: Natürliche Wässer

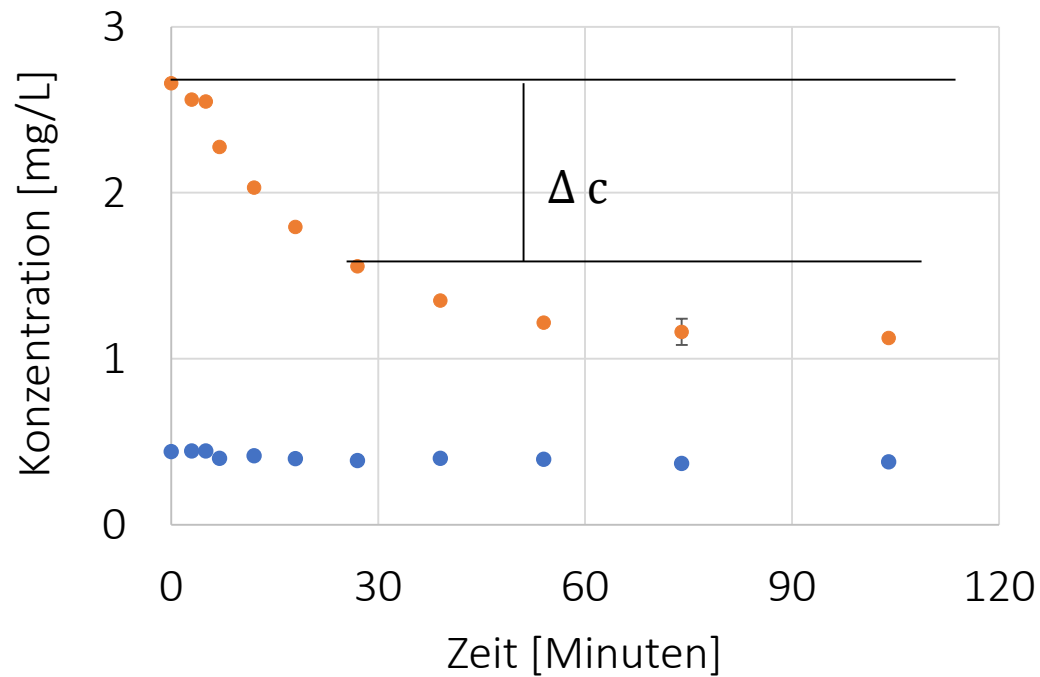


→ Die natürlichen Wässer haben eine durchschnittliche molare Leitfähigkeitsänderung von **174 ( $\mu S/cm$ )/(mmol/l)**

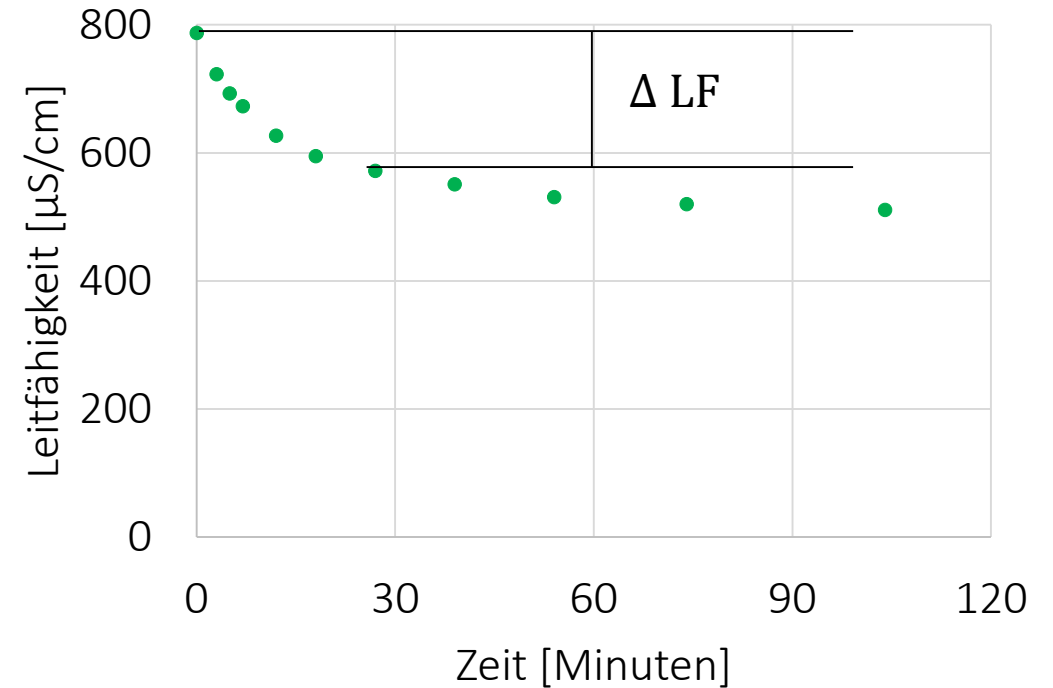
(Abbildung adaptiert und Aussage nach Ingin et al., 2024)

## Langzeitversuche: Natürliche Wässer

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

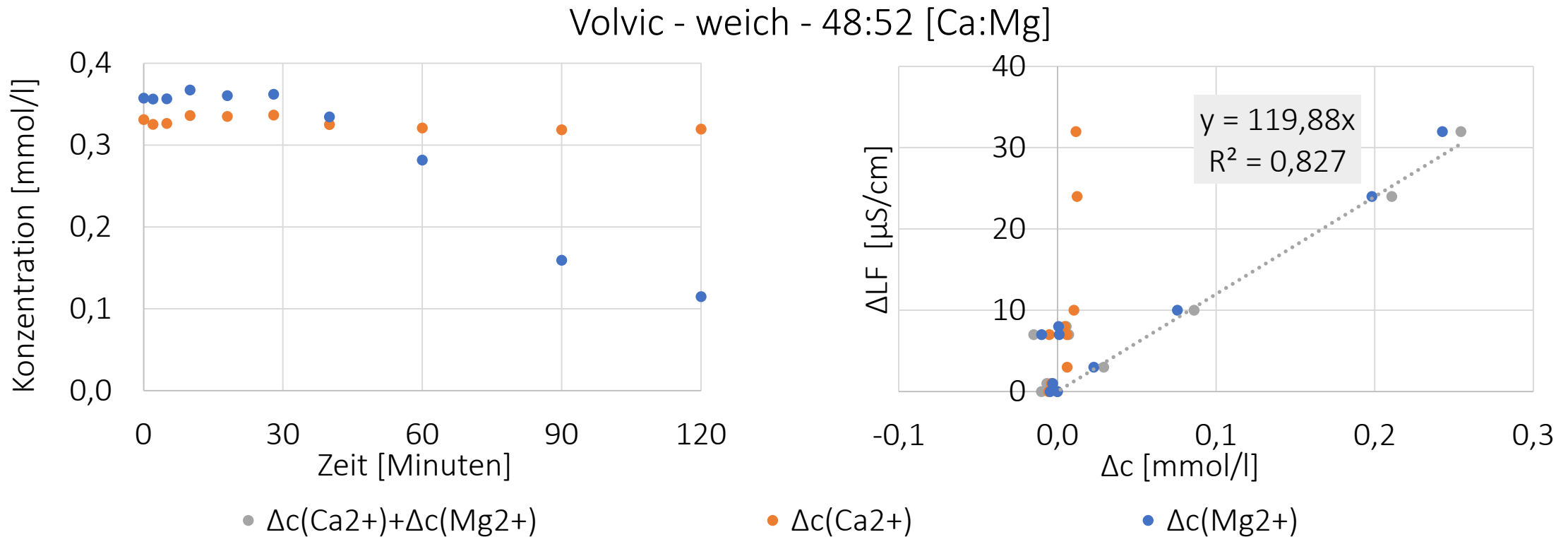


●  $c(\text{Ca}^{2+})$  ●  $c(\text{Mg}^{2+})$



(adaptiert nach Ingin et al., 2024)

## Langzeitversuche: Natürliche Wässer



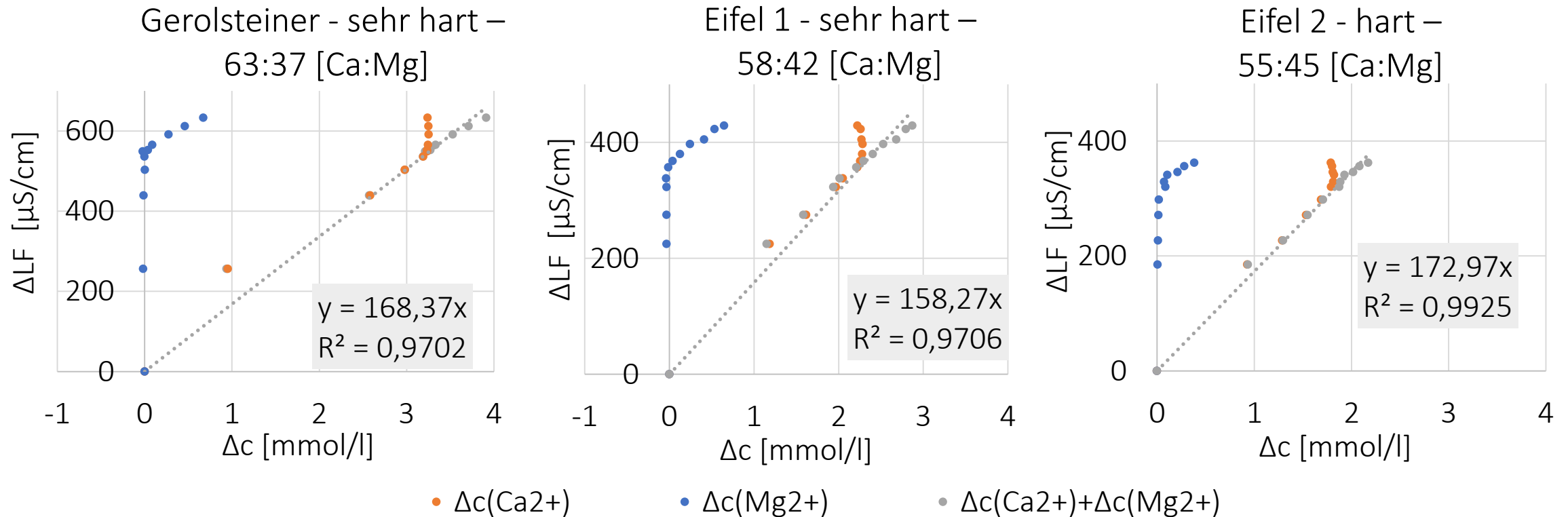
→ Volvic hat minimal höheren Magnesium- als Calciumanteil → die **Magnesiumfällung dominiert**

→ 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



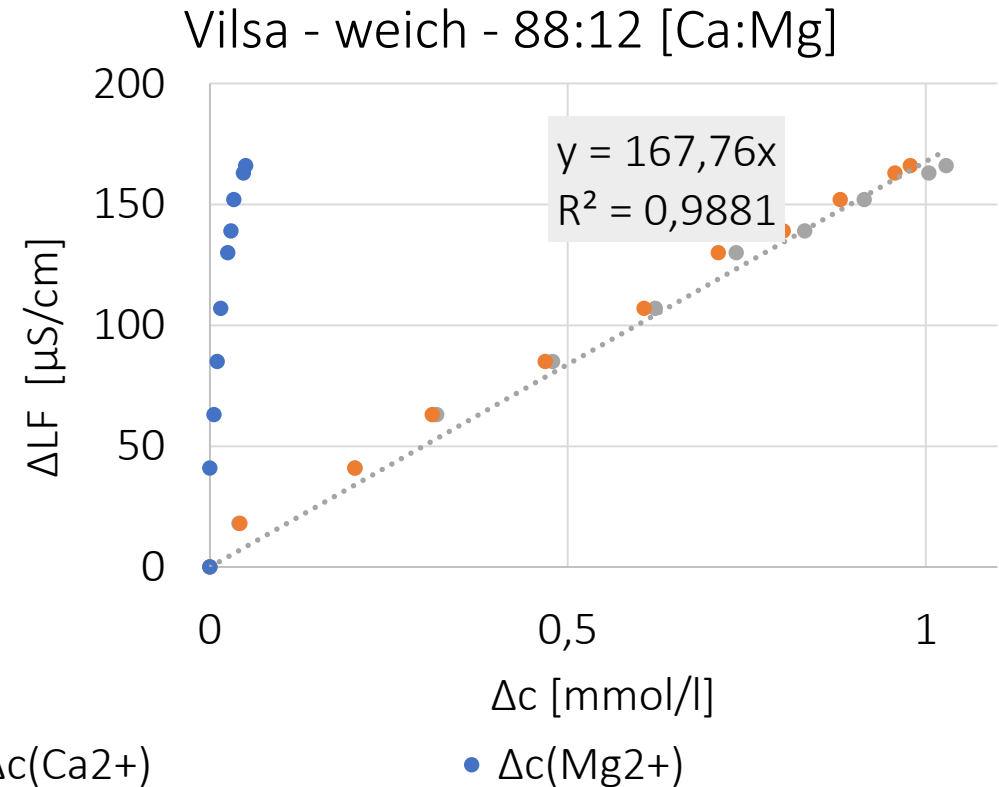
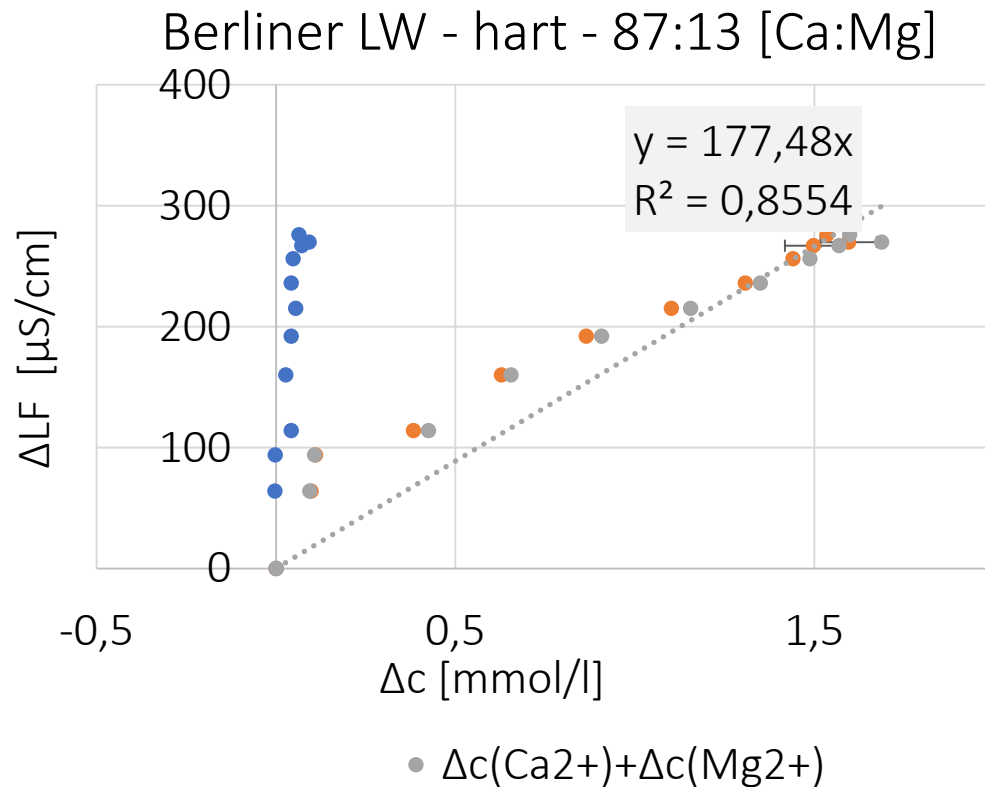
→ Zuerst fällt Calcium aus und ab ca. 30 Minuten fällt Magnesium aus

→ 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)

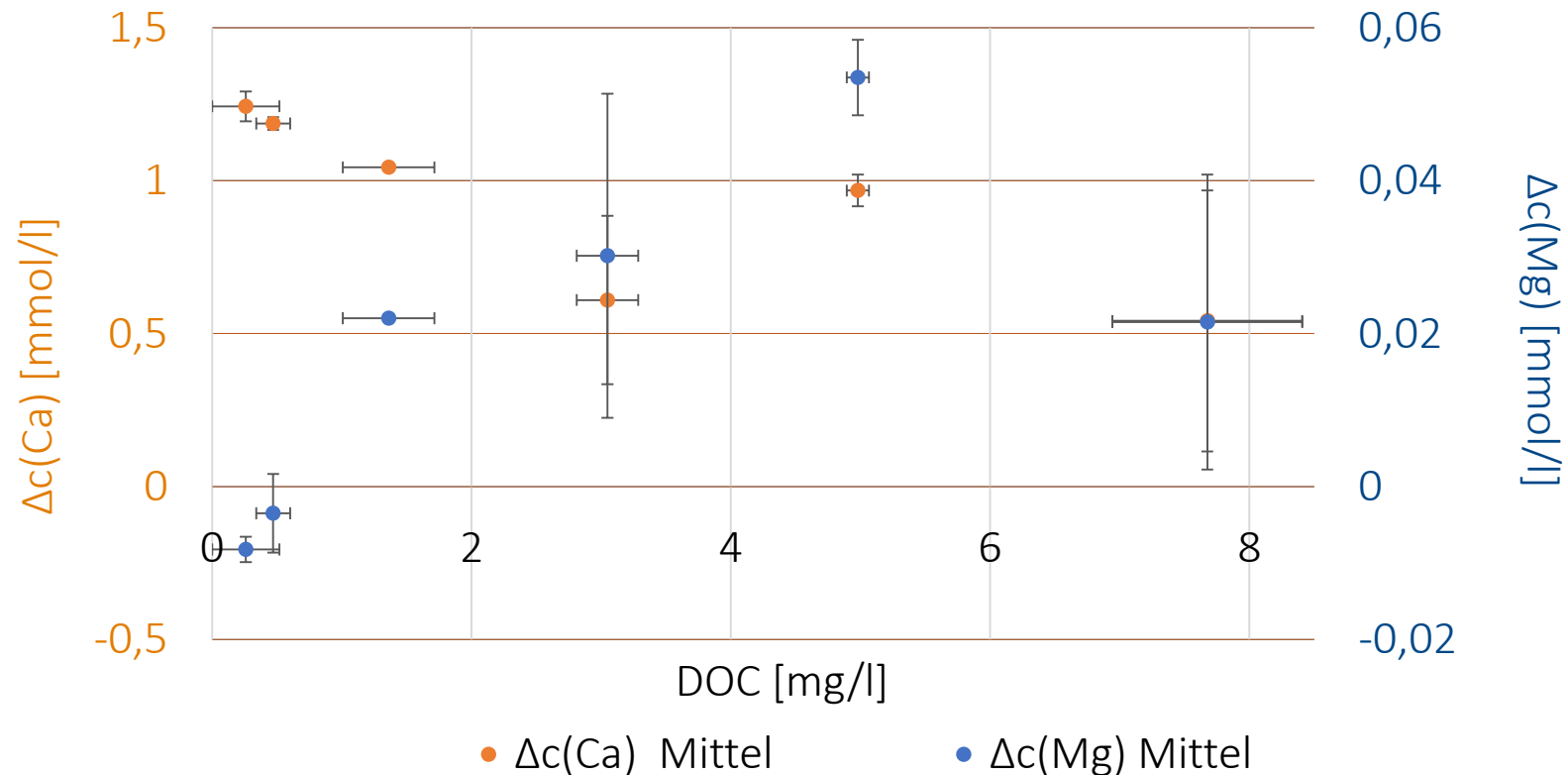
## Einfluss von Neutralsalze

Wasser	LF vorher [ $\mu\text{S/cm}$ ]	LF nachher [ $\mu\text{S/cm}$ ]	$\Delta\text{LF}$ [ $\mu\text{S/cm}$ ]	$\Delta\text{c}(\text{Ca})$ [mmol/l]	$\Delta\text{c}(\text{Mg})$ [mmol/l]	c(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  $\text{Mg(OH)}_2$ -Ausfällung gegenüber der Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$
3. Über 30 Minuten Kochzeit haben alle Wässer eine gemittelte molare Leitfähigkeitsänderung von ca.  $173 \text{ (}\mu\text{S/cm)/(mmol/l)}$
4. Mit zunehmender Kochzeit sinkt die molare Leitfähigkeitsänderung
5. Eine erhöhte  $\text{Mg(OH)}_2$ -Ausfällung senkt die molare Leitfähigkeitsänderung
6. Neutralsalze haben kaum Einfluss auf die Ausfällung
7. DOC hemmte die Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$ , die Hemmung der  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällung bewirkte eine erhöhte  $\text{Mg(OH)}_2$ -Ausfällung

(nach Ingin et al., 2024)



## Fazit

- **Ja, Magnesium kann beim Erhitzen ausfallen**, aber die Fällung hängt von vielen Faktoren ab, insbesondere...
  - $\text{Ca}^{2+}$ -zu- $\text{Mg}^{2+}$ -Verhältnis  $\rightarrow$  Magnesium muss dominieren
- Oder
  - Bei hohen, aber nicht dominierenden Anteilen  $\rightarrow$  erst nach 30 min Erhitzen relevant
- Die meisten natürlichen Wässer haben einen deutlich höheren  $\text{Ca}^{2+}$ - als  $\text{Mg}^{2+}$ -Anteil
  - $\rightarrow$  **Dennoch** Magnesium spielt eine **untergeordnete Rolle**

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

**Yonca Pinar Ingin**

[Pinar.yonca@t-online.de](mailto:Pinar.yonca@t-online.de)

**Dr. Daniel Mahringer**

[Daniel.Mahringer@uba.de](mailto:Daniel.Mahringer@uba.de)

**Dr. Fatima El-Athman**

[Fatima.El-Sthman@bgt.de](mailto:Fatima.El-Sthman@bgt.de)