

Härte des Wassers

Das in der Natur vorkommende Wasser, sei es Oberflächenwasser (See-, Teich-, Talsperren-, Flusswasser) oder Grundwasser (Quell-, Brunnenwasser) sowie das gewöhnliche Leitungswasser sind nicht „chemisch rein“. Die Wässer enthalten neben gelösten Gasen (O_2 , N_2 , CO_2) eine Reihe von Salzen und anderen Verbindungen, die aus den Böden und Gesteinen herausgelöst wurden oder die im Fall von Oberflächenwässern teilweise auch aus Abwasserzuläufen stammen. Die wichtigsten Bestandteile sind die Salze des Calciums und Magnesiums, insbesondere die Chloride, Sulfate und Hydrogencarbonate, die man als die sogenannte Härtebildner bezeichnet. Da die Hydrogencarbonate in der Hitze in Carbonate umgewandelt werden, fällt beim Kochen ein Teil der Calcium- Salze als schwerlösliches $CaCO_3$ aus (Wasserstein, geht über in Kesselstein). Bei sehr hohen Magnesium-Konzentrationen können auch basische Magnesiumcarbonate ausfallen.

Diesen Teil der Härte, den man durch Kochen entfernen kann, bezeichnet man heute als Carbonathärte (KH) früher als temporäre Härte im Gegensatz zur bleibenden oder permanenten Härte, die bedingt ist durch die Sulfat- und Chlorid-Ionen, deren Calcium- und Magnesium-Salze nicht durch Kochen ausgefällt werden. Unter der Gesamthärte (GH) versteht man die Erdalkalimetall-, d.h. die Calcium- u. Magnesium-Ionen; im allgemeinen besteht die Gesamthärte zu 70–85% aus Ca- und zu 30–15% aus Mg-Härte.

Zur Bestimmung der Härte bedienten sich ältere Verfahren der Tatsache, dass Seife mit Härtebildnern schwerlösliche Niederschläge bildet. Heute führt man die Bestimmung mit Ethylendiamintetraacetat (EDTA) durch unter Verwendung geeigneter Indikatoren. Es gibt fertige Rezepturen mit genau eingestellten Tabletten oder Maßlösungen. Daneben lassen sich Ca u. Mg auch durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmen. Einzelne Härte-Bestimmungs-Methoden sind Bestandteil von DIN-Normen und der Dtsch. Einheitsverfahren.

Für diese Analysen und für andere Zwecke, z.B. die Prüfung des Schäumvermögens von Tensiden, benötigt man hartes Wasser definierter Carbonat-Härte, das man nach einem genormten Verfahren herstellen kann.

Zur Kennzeichnung eines Wassers bzw. seiner Härte hatte man früher den Begriff des Härtegrads eingeführt und als praktische Maßeinheit für die Härte den sogenannten Dtsch. Grad ($^{\circ}d$, früher auch $^{\circ}dH$) definiert: $1^{\circ}d$ entspricht (jeweils im Liter) 10,00 mg CaO bzw. 7,19 mg MgO. Später benutzte man als Maßeinheit das Milligrammäquivalent je Liter (mval/l). Heute ist allein das Millimol pro Liter (mmol/l) zulässig.

Qualitativ teilte man früher die Wässer in sehr weiche, weiche, mittelharte, ziemlich harte, harte und sehr harte ein; als begrenzende Härtegrade wählte man 4° , 8° , 12° , 18° u. 30° . Sehr weich sind Regen-, Talsperren- u. Quellwasser in niederschlagsreichen Gegenden und in regenreichen Zeiten, ferner das Wasser in Gesteinen von geringer Löslichkeit; so findet man z.B. in Gegenden mit einem Gesteinsuntergrund aus Granit, Gneis, Porphyr oder Sandstein (Schwarzwald) Wässer mit 0,18–0,36 mmol/l GH (1 – $2^{\circ}d$). Umgekehrt ist das Wasser in niederschlagsarmen Gebieten oder Leitungswasser nach längerer Trockenheit fast regelmäßig härter. In Kalk- und Gips-Gebieten löst das durchsickernde Wasser viele

Mineralsubstanzen auf, so daß z.B. im Bereich des Muschelkalks und Juras die Härte regelmäßig auf etwa 3,6 mmol/l (20° d) ansteigen kann; einzelne Quellen im Gips-reichen mittleren Muschelkalk Württembergs oder im Gips-Keuper können sogar 17,5 (Hall) oder gar 28,9 mmol/l (162°) erreichen (Dietingen bei Rottweil).

Auch jahreszeitlich schwankt die Härte (im gleichen Gebiet) unter Umständen erheblich. In den USA verfügen 80% der Haushalte über Wasser mit Härtegraden unterhalb 1,8 mmol/l, in Österreich dagegen nur 10%.

Am 1. Februar wurde vom Bundestag die Neufassung des Wasch- und Reinigungsmittelgesetz (WRMG) beschlossen. Darin wurden u. a. die Härtebereiche an europäische Standards angepasst und die Angabe "Grad deutscher Härte" (°dH) wird durch die Angabe "Millimol Calciumcarbonat je Liter" ersetzt. Wasserversorgungsunternehmen werden wohl weiterhin auch die Gesamthärte veröffentlichen, dies ist im Gesetz aber nicht vorgeschrieben.

Millimol Calciumcarbonat
je Liter (mmol/l)

Diese Einteilung gilt auch für die auf Waschmittelverpackungen vorgeschriebenen Dosierungsempfehlungen. Die Wasserversorger sind nach dem Waschmittelgesetz verpflichtet, den angeschlossenen Verbrauchern mindestens einmal jährlich den Härtebereich bekanntzugeben.

Früher, als vornehmlich Seife oder Waschmittel mit hohem Seifen-Gehalt zum Waschen von Textilien verwandt wurde, erwies sich die Härte als schädlich, da durch Bildung schwer löslicher Erdalkalimetall-Salze (Calcium-Seifen, Magnesium-Seifen) erhebliche Anteile der Seife unwirksam gemacht wurden. Durch Zugabe von Soda wurden deswegen die Härtebildner teilweise als Carbonate ausgefällt.

Moderne Waschmittel, die entweder seifenfrei sind oder nur einen geringen Seifenanteil besitzen (zur Schaumregulierung), sind wenig härteempfindlich. Sie besitzen härteunempfindliche Netzmittel, z.B. Fettalkoholsulfate und andere grenzflächenaktive Stoffe (Detergentien, Tenside) und haben zusätzlich oft einen höheren Anteil an komplex bildenden Substanzen (sog. Builder), insbesondere Polyphosphate und Zeolithe.

Für manche technische Verwendungszwecke sind ebenfalls nur bestimmte Wasserqualitäten geeignet, z.B. bestimmen Brauwässer den Charakter der Biere durch ihre Härte. Bei der Betonherstellung sind sehr harte und salzhaltige, insbesondere saure Wässer zu vermeiden.

Bei der Verwendung in der Textil-, Papier- und Zellstoff-Industrie sollen die Wässer vornehmlich frei von Eisen- und Mangan-Verbindungen sein. Von besonderer Bedeutung ist die Härte bei Kesselspeisewässern. Unter den Bedingungen, die im Dampfkessel herrschen (hohe Temp. und hoher Druck), werden die Hydrogencarbonate zu unlöslichen Carbonaten zersetzt unter gleichzeitiger Bildung von CO₂. Calciumcarbonat setzt sich in Form von Aragonit als harter Stein (Kesselstein) ab. Das Magnesiumcarbonat erleidet noch eine Hydrolyse:

Durch die bei der Zersetzung der Hydrogencarbonate bzw. der Hydrolyse des MgCO₃ entstehende „Kohlensäure“ wird das Wasser sauer. Dadurch ist für den Kessel die Gefahr von Korrosionen gegeben, zumal wenn das Speisewasser noch Sauerstoff enthält.