

3. Chemische und hydrochemische Grundbegriffe

Für die Auswertung von Wasseranalysen ist es unbedingt erforderlich, Grundkenntnisse in der anorganischen Chemie zu besitzen. Sie machen sich auch insbesondere deshalb erforderlich, da sich die Betrachtungsweise über Äquivalentmengen der Elemente und Verbindungen mehr und mehr durchsetzt.

3.1. Atom- und Molekularmasse

Atom- und Molekularmassen sind relative Größen. Sie bezogen sich ursprünglich auf Wasserstoff bzw. auf Sauerstoff und werden seit 1961 auf das häufigste Kohlenstoffatom ($^{12}\text{C} = 12$) berechnet.

Die Atommasse eines Elementes gibt an, um wieviel größer die Masse eines Atoms dieses Elementes im Vergleich zu einem Zwölftel der Masse des häufigsten Kohlenstoffatoms ist. Analoges gilt für die Molekularmasse einer chemischen Verbindung, die sich durch Summation aus den Atommassen errechnet.

3.2. Ionen und Wertigkeit

Bei der Aufnahme oder Abgabe von Elektronen gehen die Elemente Ionen über. Es gibt positiv geladene Ionen (Kationen) und negativ geladene Ionen (Anionen).

Beispiel:

Kationen - Na^+ , Ca^{2+} ,

Anionen - Cl^- , SO_4^{2-}

Die Zahl der elektrischen Ladungen, die durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen frei bzw. angelagert werden, ist die Wertigkeit.

Beispiel:

Na^+ - einwertig

Ca^{2+} - zweiwertig

3.3. Äquivalentmasse

Unter der Äquivalentmasse eines Elementes oder einer Verbindung versteht man diejenige Menge in Gramm, die einem Grammatom (Atommasse in Gramm) Wasserstoff oder einem halben Grammatom Sauerstoff "äquivalent" ist, d. h., sich auf Grund der Wertigkeitsverhältnisse mit diesen verbindet oder verbinden ließe. Die Äquivalentmasse eines Atoms, Ions oder einer Verbindung erhält man, indem man die Masse in Gramm durch die Wertigkeit teilt:

$$\text{Äquivalentmasse} = \frac{\text{Atom- oder Molekularmasse}}{\text{Wertigkeit}}$$

Zur Kennzeichnung von Äquivalentmassen wird die Kurzbezeichnung r benutzt.

Beispiel:

Chlorid, Cl^-

Atommasse = 35,5

Wertigkeit = 1

Äquivalentmasse, $r\text{Cl}^- = \frac{35,5}{1} = 35,5$

Sulfat, SO_4^{2-}

Molekularmasse = 96

Wertigkeit = 2

Äquivalentmasse, $r\text{SO}_4^{2-} = \frac{96}{2} = 48$

Die Anzahl der in einem Liter Wasser gelösten Grammäquivalente (Äquivalentmasse in Gramm) bezeichnet man als Val je Liter, den tausendsten Teil als Millival (Milligrammäquivalente, Abkürzung $mval\ l^{-1}$).

Die Anzahl der in einem Liter vorhandenen $mval$ eines Atoms, Ions oder Moleküls erhält man durch Teilung der Massenmenge in $g\ l^{-1}$ durch die Äquivalentmasse:

$$\text{mval l}^{-1} = \frac{\text{mg l}^{-1}}{\text{Äquivalentmasse}}$$

Beispiel:

$$71 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl} = \frac{71}{35,5} = 2 \text{ mval l}^{-1}$$

$$192 \text{ mg l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-} = \frac{192}{48} = 4 \text{ mval l}^{-1}$$

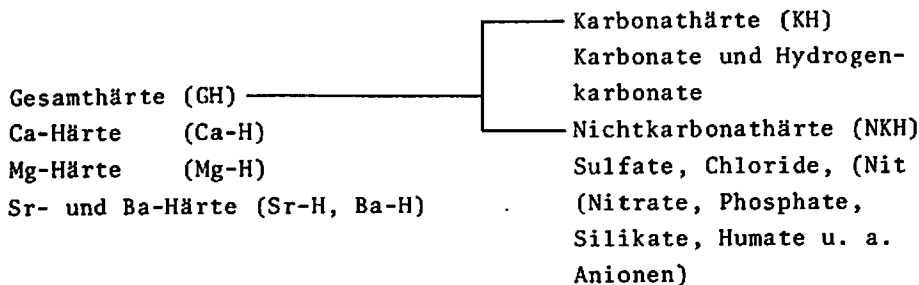
Umgekehrt können aus den mval l⁻¹ die mg l⁻¹ errechnet werden.

3.4. Härte

Der Begriff der Härte entstammt der Praxis der Wasserversorgung. Die im Wasser gelösten zweiwertigen Kationen bilden mit den Palmitationen (org. Säuren) vieler Seifen unlösliche Verbindungen. Damit verlieren diese ihre Waschwirkung und das Wasser wird als "hart" bezeichnet.

Die wissenschaftliche Definition des Härtebegriffes lautet:

Härtebildner sind die im Wasser gelösten Erdalkalitionen Ca, Mg, Sr, Ba. Die beiden letzten spielen eine geringe Rolle.



Die weiteren Begriffe temporäre (zeitweilige) Härte für die Karbonathärte und permanente (bleibende) Härte für die Nichtkarbonathärte basieren darauf, daß sich die Karbonathärte beim Kochen durch Ausfallen von Calciumkarbonat (CaCO₃) verringern läßt.

Die Härte wird in Grad oder in mval l⁻¹ angegeben.

Die Angabe in Härtegraden ist noch weit verbreitet, sollte aber in Zukunft mehr und mehr durch mval-Angaben ersetzt werden.

Ein Grad deutscher Härte ($^{\circ}\text{dH}$) entspricht einem Gehalt von 10 mg Calciumoxid (CaO) in einem Liter Wasser. Die Umrechnung in mval l^{-1} ist wie folgt möglich:

$$1 \text{ } ^{\circ}\text{dH} = 10 \text{ mg l}^{-1} \text{ CaO} = \frac{10}{28} = 0,357 \text{ mval l}^{-1}$$

28 = Äquivalentmasse von CaO

$$1 \text{ mval l}^{-1} = \frac{1}{0,357} = 2,8 \text{ } ^{\circ}\text{dH}$$

Somit kann durch Division der mg l^{-1} -Angaben eines Elementes durch die Äquivalentmasse und Multiplikation mit 2,8 die Mengenangabe in Härtegraden erhalten werden:

$$\text{ } ^{\circ}\text{dH} = \text{mval l}^{-1} \cdot 2,8$$

Umgekehrt kann durch Division der Härtegrade durch 2,8 oder Multiplikation mit 0,357 die Anzahl der mval errechnet werden:

$$\text{mval l}^{-1} = \frac{\text{ } ^{\circ}\text{dH}}{2,8} = \text{ } ^{\circ}\text{dH} \cdot 0,357$$

Beispiel:

$$80 \text{ mg l}^{-1} \text{ Ca}^{2+} = \frac{80}{20} \cdot 2,8 = 11,2 \text{ } ^{\circ}\text{dH}$$

$$11,2 \text{ } ^{\circ}\text{dH} \text{ Ca}^{2+} = \frac{11,2}{2,8} = 4 \text{ mval l}^{-1}$$

3.5. Säure- und Basenverbrauch

Auf Analysenformularen erscheinen häufig die Begriffe Säure- und Basenverbrauch. Da sie wichtige Analysenkennwerte darstellen, sollen sie nachfolgend kurz erläutert werden. Folgende Synonyme gibt es:

Säureverbrauch = Alkalität = Alkalinität = m-, p-Wert

Basenverbrauch = Acidität = negativer m-, p-Wert

Der Säureverbrauch eines Wassers ist definiert als die Menge einer starken Säure in mval l^{-1} , die bei der Titration bis zum Farbumschlag des Indikators Phenolphthalein bei einem pH-Wert von 8,35 (p-Wert) und des Indikators Methylorange bei einem

pH-Wert von 4,5 (m-Wert) verbraucht wird. Wasserinhaltlich gesehen bedeutet das, daß mit dem p-Wert die im Wasser gelösten Karbonate (CO_3^{2-}) und Hydroxide (OH^-), die aber in natürlichen Wässern kaum vorkommen, und mit dem m-Wert bei Vorhandensein eines p-Wertes Karbonate, Hydroxide und Hydrogenkarbonate (HCO_3^-), bei Nichtvorhandensein eines p-Wertes nur die Hydrogenkarbonationen in mval l^{-1} erfaßt werden. Die meisten natürlichen Wässer bewegen sich mit ihrem pH-Wert zwischen 4,5 und 8,35 und damit im Existenzbereich der Hydrogenkarbonationen.

Tabelle 1. Anteilige Berechnung von Hydroxid, Karbonat und Hydrogenkarbonat

Titrations- ergebnis	Die Probe enthält		
	Hydroxid	Karbonat	Hydrogenkarbonat
p = 0	0	0	m
p < 1/2 m	0	2 p	m-2 p
p = 1/2 m	0	2 p	0
p > 1/2 m	2 p-m	2 (m-p)	0
p = m	m	0	0

Bei Nichtvorhandensein eines p-Wertes kann wie folgt weiter berechnet werden:

$$\text{m-Wert} = \text{HCO}_3^- \quad (\text{mval l}^{-1})$$

$$\text{m-Wert} \cdot 61 = \text{HCO}_3^- \quad (\text{mg l}^{-1})$$

$$\text{m-Wert} \cdot 2,8 = \text{KH} \quad (^\circ\text{dH}) \quad (\text{Vorsicht bei KH} > \text{GH})$$

$$\text{m-Wert} \cdot 22 = \text{CO}_2 \text{ gebunden}$$

Bei $\text{KH} > \text{GH}$ darf KH entsprechend seiner Definition nur in Höhe von GH angegeben werden. Für genetische Betrachtungen ist die scheinbare KH (s. 3.6.) unbedingt in die Auswertung einzubeziehen.

Beispiel:

$$m\text{-Wert} = 3$$

$$m\text{-Wert} = 3 \text{ mval l}^{-1} \text{ HCO}_3^-$$

$$3 \cdot 61 = 183 \text{ mg l}^{-1} \text{ HCO}_3^-$$

$$3 \cdot 2,8 = 8,4 \text{ }^\circ\text{dH KH}$$

$$3 \cdot 22 = 66 \text{ mg l}^{-1} \text{ CO}_2 \text{ gebunden}$$

Bei Vorhandensein eines p-Wertes ist nach Tabelle 1 weiterzuverfahen. Durch Vervielfachen mit den Äquivalentmassen erhält man die Angaben in mg l^{-1} .

Beispiel:

$$p\text{-Wert} = 0,5$$

$$m\text{-Wert} = 2,5$$

Der Karbonatgehalt errechnet sich, da $p < 1/2 m$ ist, zu

$$2 p = 1,0 \text{ mval l}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$$

$$1,0 \cdot 30 = 30 \text{ mg l}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$$

und der Hydrogenkarbonatgehalt zu

$$m - 2 p = 2,5 - 1,0 = 1,5 \text{ mval l}^{-1} \text{ HCO}_3^-$$

$$1,5 \cdot 61 = 91,5 \text{ mg l}^{-1} \text{ HCO}_3^-$$

Die Wasserprobe enthält $30 \text{ mg l}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$ und $91,5 \text{ mg l}^{-1} \text{ HCO}_3^-$.

Der Basenverbrauch eines Wassers ist definiert als die Menge Natronlauge in mval l^{-1} , die bei der Titration bis zum Farbumschlag des Indiaktors Methylorange bei einem pH-Wert von 4,5 (negativer m-Wert) und des Indiktors Phenolphthalein bei 8,35 (negativer p-Wert) verbraucht wird. Der Basenverbrauch wird in natürlichen Wässern vor allem durch gelöstes Kohlendioxid (CO_2) bedingt. Er kann auch durch Huminsäuren und schwache organische Säuren verursacht werden.

3.6. Scheinbare Karbonathärte und Natriumhydrogenkarbonat

In tieferen Grundwasserleitern wird häufig das Auftreten von "Natriumhydrogenkarbonatwässern" beobachtet. Diese Wässer werden als Indikatoren für stagnierende Durchflußbedingungen bzw. auch für Versalzungstendenzen herangezogen. Deshalb erfolgt stets eine Überprüfung der Wasseranalyse auf Natriumhydrogenkarbonat (NaHCO_3). Der Gehalt an Natriumhydrogenkarbonat kann über die sogenannte scheinbare Karbonathärte ermittelt werden. Bekanntlich ist die Karbonathärte als das Hydrogenkarbonat (Karbonat) definiert, das an die zweiwertigen Kationen, vor allem Ca^{2+} und Mg^{2+} , gebunden ist.

Wenn Natriumhydrogenkarbonatwässern ist mehr Hydrogenkarbonat vorhanden, als Ca^{2+} und Mg^{2+} äquivalent ist. Dieses HCO_3^- ist an die Alkalien, vor allem Na^+ , gebunden. In derartigen Wässern ist auch der Na^+ -Gehalt erhöht.

Bei der Ermittlung von Natriumhydrogenkarbonatwässern wird wie folgt verfahren: Es werden zunächst alle Wasseranalysen herausgesucht, bei denen $\text{KH} = \text{GH}$ oder $\text{KH} > \text{GH}$ (in einigen Laboratorien wird die scheinbare KH angegeben) ist. Folgende Berechnungsmöglichkeiten gibt es:

1. $\text{KH} = \text{GH}$; m-Wert angegeben

$$\text{m-Wert} \cdot 2,8 = \text{KH} \quad (1)$$

$$(\text{KH} - \text{GH}) \cdot 30 = \text{NaHCO}_3 \text{ (mg l}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

Beispiel:

$$\text{KH} = 8 \text{ }^\circ\text{dH}; \text{GH} = 8 \text{ }^\circ\text{dH}; \text{m-Wert} = 4 \text{ mval l}^{-1}$$

$$4 \cdot 2,8 = 11,2 \text{ }^\circ\text{dH scheinbare KH}$$

$$(11,2 - 8) \cdot 30 = 96 \text{ mg l}^{-1} \text{ NaHCO}_3$$

2. $\text{KH} > \text{GH}$

In diesem Falle kann sofort nach Gleichung (2) weiterverfahren werden.

3. KH = GH, m-Wert nicht gegeben, HCO_3 (mg l^{-1}) gegeben

In diesem Falle muß dem Schritt (1) folgende Berechnung vorangestellt werden:

$$\frac{\text{HCO}_3 \text{ (mg l}^{-1}\text{)}}{61} \cdot 2,8 = \text{KH}$$

4. KH = GH; m-Wert nicht gegeben; CO_2 gebunden gegeben

In diesem Falle muß dem Schritt (1) folgende Berechnung vorangestellt werden:

$$\text{CO}_2 \text{ geb. : } 22 = \text{m-Wert}$$

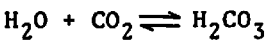
5. KH = GH; m-Wert und CO_2 gebunden nicht gegeben

In diesem Falle kann nichts über NaHCO_3 -Gehalt ausgesagt werden. Zur Einschätzung kann aber mit dem Vermerk "NaHCO₃ möglich" für genetische Betrachtungen weitergearbeitet werden.

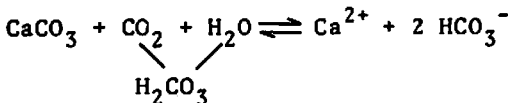
Bei ausgeprägten Natriumhydrogenkarbonatwässern ist der pH-Wert nach der basischen Seite verschoben.

3.7. Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Auf den Analysenformularen erscheinen weiterhin Begriffe wie freie, kalkaggressive und gebundene Kohlensäure. Wasser nimmt aus der Atmosphäre bzw. bei der Bodenpassage Kohlendioxid (CO_2) auf:



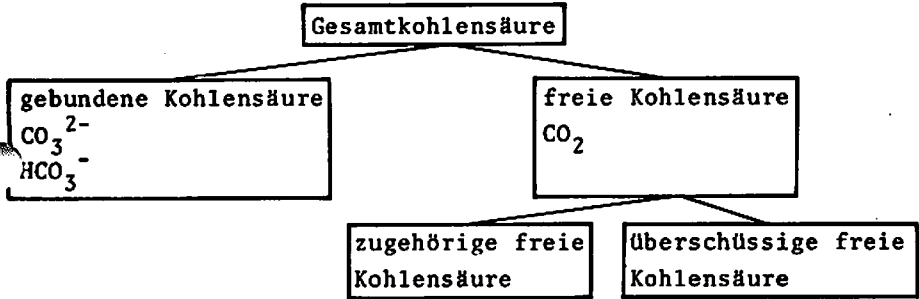
Das im Wasser gelöste CO_2 vermag die wasserunlöslichen Karbonate in wasserlösliche Hydrogenkarbonate zu überführen:



Die in den Karbonaten und Hydrogenkarbonaten enthaltene Kohlensäure bezeichnet man als gebundene Kohlensäure. Da es sich bei obiger Gleichung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts ein gewisser

Gehalt an freier Kohlensäure, die sogenannte zugehörige freie Kohlensäure, erforderlich.

Die Differenz zwischen der freien und zugehörigen freien Kohlensäure ist die sogenannte überschüssige freie Kohlensäure. Von dieser freien überschüssigen Kohlensäure ist wiederum ein Teil kalkaggressiv. Dieser Teil ist in der Lage, zusätzlich Calciumkarbonat zu lösen.



Ein Wasser befindet sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, wenn gerade soviel freie Kohlensäure vorhanden ist, wie zur Aufrechterhaltung der oben genannten Gleichung erforderlich ist. Es darf einerseits kein CaCO_3 ausfallen, andererseits aber auch nicht zusätzlich gelöst werden können.

3.8. Analysengenauigkeit

Die Überprüfungsmöglichkeit einer Wasseranalyse auf ihre Richtigkeit hängt von dem Umfang der bestimmten Wasserinhaltsstoffe ab. Sind nur Einzelkomponenten bzw. nur wenige Wasserinhaltsstoffe bestimmt, so kann die Repräsentanz nur über Kontrollanalysen ermittelt werden. Dabei unterscheidet man die innere Kontrolle, wenn die Mehrfachbestimmung unter Verschlüsselung im gleichen Labor vorgenommen wurde, oder die äußere Kontrolle, wenn ein zweites Labor in Anspruch genommen wurde.

Eine Vollanalyse, wobei mindestens die vier hauptsächlichen Kationen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} und die vier wichtigsten Anionen Cl , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- bestimmt sein müssen, kontrolliert man sinnvoller über die Ionenbilanz. Da zur Erhaltung des elektrochemischen Gleichgewichtes zu jedem Kation ein

Anion und umgekehrt gehört, kann unter Umrechnung in mval l^{-1} und damit Betrachtung äquivalenter Mengen die Vollständigkeit bzw. Zuverlässigkeit einer Analyse geprüft werden. Die Summe der Kationen in mval l^{-1} muß gleich der Summe der Anionen in mval l^{-1} sein:

$$\sum r \text{ Kationen} = \sum r \text{ Anionen}$$

Die Differenz beider Summen kann als Maß für den Analysenfehler (e) herangezogen werden. MATTHES /10/ schlägt folgenden Verfahrensweg vor:

$$e = \frac{\sum r \text{ Anionen} - \sum r \text{ Kationen}}{\sum r \text{ Anionen} + \sum r \text{ Kationen}} \cdot 100 \leq \pm 5\%$$

Als Grenzwert einer zuverlässigen Analyse wird ein Wert von 5% vorgeschlagen.