

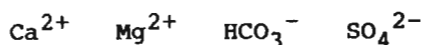
**Øvelse 13**  
Vands hårdhed

**Apparatur:** Måleglas, 10 mL og 100 mL. Konisk kolbe, 250 mL. Magnetomrører. Magnetpind. Burette i stativ. Tragte. Spatel.

**Kemikalier:** 0,0100 M Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y (EDTA). 0,100 M HCl. 1 M NaOH. Pufferopløsning, se side 238. Methyl-

orange. Eriochromsort-T<sup>-</sup> (1 g indikator blandet med 99 g NaCl). Calgoncarbonsyre (1 g indikator blandet med 99 g vandfrit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Hvis vandprøven ikke indeholder Mg<sup>2+</sup>, må man tilsætte lidt af magnesiumkomplekset af EDTA for at få et skarpt omslag i titreringen med eriochromsort-T.

Drikkevand indeholder ioner. Det drejer sig primært om følgende ioner:



Desuden indeholder vandet Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> og en række andre ioner.

Den samlede koncentration af Mg<sup>2+</sup> og Ca<sup>2+</sup> angives i hårdhedsgrader (°dH). Hårdheden er 1°dH, hvis indholdet af Mg<sup>2+</sup> og Ca<sup>2+</sup> svarer til 10 mg CaO pr. liter. En simpel beregning viser, at 1°dH svarer til:

$$[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad (1^\circ\text{dH})$$

Blødt vand har en hårdhed under 10°dH, middelhårdt vand ligger mellem 10°dH og 20°dH, mens hårdt vand har en hårdhed over 20°dH.

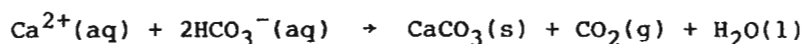
Det har betydning at kende vandets hårdhed, når man skal vaske tøj. Jo hårdere vandet er, desto mere vaskemiddel skal man bruge, se fig. 4. Hårdt vands indvirkning på vaskeprocessen er omtalt i afsnit 9.12 i Kemi 2.

**Fig. 4** Doseringsvejledning på en pakke vaskepulver.

Doseringsvejledning:

Hårdhedsgrader	Blødt vand		Middelhårdt vand		Hårdt vand	
	5	10	15	20	25	30
Pr. 10 l vand	1/2 dl	3/4 dl	1 dl	1 1/2 dl	1 1/2 dl	1 1/2 dl

Populært siger man, at der er meget "kalk" i hårdt vand. Hvis hårdt vand opvarmes, udfældes der calciumcarbonat (kalk):

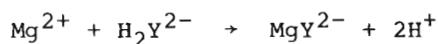
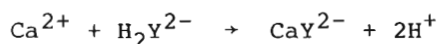


Udfældningen af kalk kendes bl.a. fra kedler ("kedelsten"), kaffemaskiner, vaskemaskiner og opvaskemaskiner.

Den del af vandets hårdhed, som modsvarer indholdet af  $\text{HCO}_3^-$ , kaldes den temporære (midlertidige) hårdhed, da denne hårdhed forsvinder ved kogning af vandet, jævnfør reaktionen ovenfor.

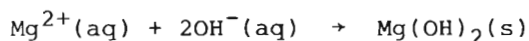
Den del af vandets hårdhed, som modsvarer vandets indhold af  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  og  $\text{NO}_3^-$  forsvinder ikke ved kogning. Den kaldes den permanente hårdhed.

Formålet med øvelsen er at måle vands hårdhed. Det sker ved titrering med en EDTA-opløsning. Som nævnt i Kemi 2 skrives EDTA-ionens formel  $\text{Y}^{4-}$ . Der titreres med en opløsning af dinatriumsaltet, hvis formel skrives  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ . Titreringsreaktionerne bliver da:



Ved titreringen bestemmer man det samlede indhold af  $\text{Ca}^{2+}$  og  $\text{Mg}^{2+}$ . Titreringen gennemføres ved en pH-værdi på ca. 10 med eriochromsort-T som indikator. Denne indikator danner et vinrødt kompleks med  $\text{Mg}^{2+}$ . Efterhånden som titreringen skrider frem, bindes først  $\text{Ca}^{2+}$  og derefter  $\text{Mg}^{2+}$  til EDTA. I ækvivalenspunktet er alle  $\text{Ca}^{2+}$  og  $\text{Mg}^{2+}$  bundet til EDTA, og man ser da et farveskifte til rent blå, som er indikatorens farve, når den ikke har bundet  $\text{Mg}^{2+}$  til sig.

På grundlag af denne titrering kan vi finde summen af koncentrationerne af  $\text{Mg}^{2+}$  og  $\text{Ca}^{2+}$ . Vi vil imidlertid finde de to koncentrationer hver for sig. Derfor laver vi en ny EDTA-titrering, som gennemføres ved en pH-værdi på ca. 12. Ved denne høje pH-værdi er magnesiumionerne udfældet som magnesiumhydroxid:



Under disse omstændigheder reagerer EDTA kun med  $\text{Ca}^{2+}$ . Som indikator anvendes calgoncarbonsyre, der danner et rødt kompleks med  $\text{Ca}^{2+}$ . I ækvivalenspunktet ses et farveskifte til rent blå.

Ved denne titrering bestemmes koncentrationen af  $\text{Ca}^{2+}$ . Ved at kombinere resultaterne af titreringerne ved de to forskellige pH-værdier kan vi derefter finde koncentrationen af  $\text{Mg}^{2+}$ .

Desuden skal vi bestemme vandets temporære hårdhed. Det sker ved at titrere en vandprøve med 0,100 M HCl med methylorange som indikator. Titreringen standses, når indikatoren slår om fra rent gul til orange. Så er pH nede på ca. 4. Drikkevand har normalt en pH-værdi på ca. 8. Betragter man et Bjerrumdiagram over kulsyresystemet, kan man se, at man ved at titrere ned til en pH-værdi på ca. 4 får bestemt indholdet af  $\text{HCO}_3^-$ .

## Eksperimentelt

Der skal gennemføres tre forskellige titreringer.

Titre-ring nr.	Volumen drikkevand	Tilsat fra burette
1	mL	mL 0,0100 M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$
2	mL	mL 0,0100 M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$
3	100 mL	mL 0,100 M HCl

Titration nr. 1. Afmål 50 mL vand fra den kolde hane med måleglas (hvis vandet er blødt afmåles 100 mL). Vandet overføres til en 250 mL konisk kolbe. Tilsæt 2 mL af en  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -pufferopløsning. Pufferopløsningen sikrer, at pH-værdien bliver ca. 10. Opløs en lille spatelfuld eriochromsort-T i væsken. Anvend magnetomrøring under titreringen. Der titreres med 0,0100 M  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  indtil farveskifte til rent blå.

Titration nr. 2. Afmål samme volumen vand som før og tilsæt 10 mL 1 M NaOH. Kan man se, at der ud-

fældes  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ? Opløs en lille spatelfuld calgon-carbonsyre i væsken og titrer med 0,0100 M  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  indtil farveskifte til rent blå.

Titring nr. 3. Afmål 100 mL vand, tilsæt methylorange og titrer forsigtigt med 0,100 M HCl indtil farveskifte fra rent gul til orange (omslaget kan godt komme meget hurtigt).

#### Efterbehandling

Skemaet til beregnede resultater kan se sådan ud:

$[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{Mg}^{2+}]$	$[\text{HCO}_3^-]$

1. Benyt resultatet af titring nr. 1 til at beregne  $[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}]$ .
2. Omregn resultatet til hårdhedsgrader, idet  $1^\circ\text{dH}$  som tidligere nævnt svarer til en samlet koncentration af de to ioner på  $1,78 \cdot 10^{-4}$  M.  
Er vandet blødt, hårdt eller middelhårdt?  
Sammenlign også resultatet med angivelserne på kortet på fig. 5 på næste side.
3. Som nævnt i øvelsens indledning svarer  $1^\circ\text{dH}$  til 10 mg CaO pr. liter. Vis at  $[\text{Ca}^{2+}]$  i en sådan opløsning er  $1,78 \cdot 10^{-4}$  M.
4. Anvend titring nr. 2 til at beregne  $[\text{Ca}^{2+}]$ . Derefter beregnes  $[\text{Mg}^{2+}]$ .  
Vandets indhold af de to ioner omregnes til mg  $\text{Ca}^{2+}$  pr. liter og mg  $\text{Mg}^{2+}$  pr. liter.
5. Tegn Bjerrumdiagrammet for kulsyresystemet.  
Drikkevand har som nævnt normalt en pH-værdi i nærheden af 8. Ved titring nr. 3 titrerer man ned til en pH-værdi på ca. 4. Forklar ved hjælp af Bjerrumdiagrammet, at man kan bestemme koncentrationen af  $\text{HCO}_3^-$  ved en sådan titring.
6. Anvend titring nr. 3 til at beregne  $[\text{HCO}_3^-]$ .  
Hvor stor en koncentration af  $\text{Ca}^{2+}$  (og  $\text{Mg}^{2+}$ ) svarer til den målte  $[\text{HCO}_3^-]$ ?  
Angiv vandets temporære hårdhed i  $^\circ\text{dH}$ .

Fig. 5 Vands hårdhed i forskellige egne af landet.  
Fra Råd & Resultater særnummer 1987.



7. Find i en databog kompleksitetskonstanter for henholdsvis calciumionens og magnesiumionens kompleksdannelse med EDTA-ionen. Er det korrekt, at det først er  $\text{Ca}^{2+}$  og derefter  $\text{Mg}^{2+}$ , som reagerer med EDTA-ionen?