

## VERSUCHE AUS DEM KÜCHENSCHRANK

### Mineralwasser – voll die Härte!

*Anliegen der in loser Folge erscheinenden Versuche ist es, Impulse für chemische Versuche zu geben, die gefahrlos zu Hause mit haushaltsüblichen Gegenständen durchgeführt werden können. Sie können damit als Quelle für das gemeinsame Ausprobieren mit Kindern dienen, z. B. in Kindergärten oder an Schulen sowie zur Verwendung bei Tagen der offenen Tür. Ein Stückweit sind sie zu verstehen als Antwort auf den oft gehörten Satz: „Ach, Du bist Chemiker/in!? Dann mach doch mal eben ein Experiment.“*

*Die Versuche sind explizit nicht als Experimente im fachdidaktischen bzw. wissenschaftstheoretischen Sinn konzipiert, sondern sollen vor allem durch Erzeugung einfacher naturwissenschaftlicher Phänomene eine positive Haltung gegenüber der Chemie wecken.*

#### Man nehme [1]

Proben von stillem Mineralwasser und entionisiertem Wasser (z. B. fürs Bügeln), Kernseife, flüssige Handseife, Shampoo.

Man bereitet folgende sechs Proben vor: In drei kleine Schraubdeckelgläser misst man je 10 mL eines stillen Mineralwassers ab; in drei weitere Gläser werden jeweils 10 mL entionisiertes Wasser abgemessen. Zu jeder dieser Proben fügt man von einer dieser Lösungen hinzu:

- drei Tropfen einer etwa 10 %igen Lösung aus Handseife und Wasser
- drei Tropfen einer etwa 10 %igen Lösung aus Shampoo und Wasser
- einen kleinen Span Kernseife (ca. 2 mm × 2 mm × 5 mm; Abbildung 1).



**Abb. 1** Seifenspäne (Größenvergleich)

Die Gläser werden verschlossen und gut geschüttelt – im Falle des Seifenspans bis zum vollständigen Lösen. Zwischendurch vergleiche man wiederholt die Lösungen miteinander.

#### Man beobachtet

Im Falle von Handseifen- und Shampoo-Lösung ist kein nennenswerter Unterschied zwischen den Lösungen aus entionisiertem Wasser beziehungsweise stillem Mineralwasser zu erkennen (Abbildung 2).

Bei den Kernseifelösungen verhält es sich anders. Im Glas mit entionisiertem Wasser ist eine deutliche Schaumbildung zu beobachten. Im Glas mit stillem Mineralwasser unterbleibt die Schaumbildung vollständig beziehungsweise ist sehr viel schwächer ausgebildet. Zudem ist in der Lösung mit stillem Mineralwasser ein feinflockiger weißer Niederschlag zu erkennen (Abbildung 3).

#### Was geschieht

Waschaktive Substanzen (Tenside) sind Zwittermoleküle, die lipophile und hydrophile Anteile in sich vereinigen. Die lipophilen Anteile dienen

dazu, an ‘Schmutz’ zu adsorbieren beziehungsweise sich in diesem zu lösen, die hydrophilen Anteile bewerkstelligen die Solvation des Schmutzes im Wasser. Es bilden sich Micellen, in denen fettlösliche Anteile im wässrigen Medium in Lösung gehalten werden. Anders: Der fettige Dreck wird von einem wasserlöslichen Mäntelchen umhüllt.

Die Zahl an technisch verfügbaren Tensiden dürfte mittlerweile nicht mehr überschaubar sein, doch lassen sie sich grob einteilen: solche, die nach außen elektrisch positiv geladen sind (kationische), negativ geladene (anionische) und elektrisch neutrale (nicht-ionische) Tenside.

Seit dem Altertum bekannt sind die anionischen Tenside, die durch basische Hydrolyse von Fetten gewonnen wurden und die wohl noch weit entfernt waren von den wohlriechenden Luxusprodukten heutiger Tage [2]. In solchen Verseifungsreaktionen werden die Esterbindungen der Fette gespalten und es bilden sich die Anionen der Fettsäuren. Ob dafür Tier- oder Pflanzenfett verwendet wird, spielt hinsichtlich der waschaktiven Wirkung eine nur untergeordnete Rolle. Die freien Fettsäureanionen werden durch Zusatz großer Mengen Natriumchlorid ausgefällt und lassen sich dann als auf der Lauge schwimmende Masse abschöpfen, pressen und trocknen.

Die so gewonnenen Seifen haben einen gravierenden Nachteil: Mit Calcium- und Magnesiumionen bilden sie schwerlösliche Niederschläge. Diese Kalkseifen haben wenige Freunde im Reinigungsgewerbe, da sie sich auf die Faser legen und ‘nicht kaputtzukriegen’ sind.



**Abb. 2** Schaumverhalten von entionisiertem Wasser (jeweils links) und stillem Mineralwasser (jeweils rechts)



**Abb. 3** Schaumverhalten von entionisiertem Wasser (Links) und stillem Mineralwasser (rechts) mit Kernseife

Die den Kalkseifen zugrundeliegende Fällungsreaktion lässt sich leicht deuten: Magnesium- und Calciumionen können im Pearson-Konzept als harte Säuren gedeutet werden, da sie hohe positive Ladung auf kleine Ionenradien verteilen [3]. Entsprechend bilden sie bevorzugt mit kleinen, 'harten' Anionen schwerlösliche Verbindungen. Die Fettsäureanionen der Kernseife sind bezüglich ihrer Carboxylat-Funktion solch harte Anionen. Das hat für das Waschen mit Kernseifen bedeutsame Konsequenzen: Je nach den geologischen Gegebenheiten seines Ursprungs weist Wasser unterschiedliche Gehalte an gelösten Calcium- und Magnesiumionen auf. Je höher der Gehalt dieser Ionen ist, desto mehr von den waschaktiven Fettsäureanionen werden gebunden, sodass erstere die letzteren gleichsam unwirksam machen. Dies wird an einem gesteigerten Seifenbedarf deutlich, wobei die Bildung eines Schaums als Indikator für die Waschleistung gedeutet werden kann, da Schaum freies Tensid anzeigt [4]. Das Vermögen, Erdalkaliumionen zu binden, wird als Wasserhärte bezeichnet – als Maß wird vielfach noch  $^{\circ}\text{dH}$  verwendet. Dabei entspricht jedes  $^{\circ}\text{dH}$  dem Potenzial in einem Liter Wasser 10 mg CaO zu bilden [5]; dies wiederum entspricht  $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,183 \text{ mmol L}^{-1}$ . Dieselbe Stoffmengenkonzentration wird für den Beitrag von Magnesiumionen zur Wasserhärte zugrunde gelegt.

Die im Versuch verwendete Kernseife ist bezüglich der beiden Haupttenside nach Angaben der Hersteller 70–80 %ig. Die genaue Rezep-

tur ist verständlicherweise kein offenes Geheimnis. Als Haupttenside sind *Sodiumtallowate* und *Sodiumcocoate* ausgewiesen. Diese Anionen sind in keinem Lehrbuch der organischen Chemie besprochen, denn es handelt sich jeweils um Überbegriffe für die Tensidgemische, die bei der Verseifung von Rindertalg (*tallow*) beziehungsweise Kokosöl entstehen. Diese Fette sind als Naturprodukte in ihrer Zusammensetzung zwar charakteristisch, nicht aber wohldefiniert.

Bleibt die Frage, ob man diesem Phänomen ausgeliefert ist und am Bodensee schlicht mehr Seife nutzen muss als beispielsweise an der Mosel [7]. Natürlich nicht. Die Chemie hat seit den ersten eher zufälligen Verseifungsversuchen [8] einige Fortschritte gemacht. Wasserenthärter in Waschmitteln wie Zeolithe oder Komplexbildner wie EDTA (Ethylen-diamintetraacetat) in Shampoos sind Zusatzstoffe, um Calcium- und Magnesiumionen abzufangen, bevor sie mit Seifen fallen können. In den dreidimensionalen Strukturen der Zeolithe binden Calciumionen bevorzugt in drei Bereichen der Alumosilikate [9; 10] und verdrängen dabei jeweils zwei dort vorher gebundene Natriumionen. Natriumionen wiederum bilden mit so gut wie nichts schwerlösliche Salze (ausgenommen Urane [11] ... doch dann wären graue Flecken auf der Wäsche nicht mehr der eigentliche Grund zur Sorge). Chelatbildner wie EDTA weisen sechs lokalisierte nucleophile Funktionen auf, über die Kationen oktaedrisch koordiniert werden [12] und

**TAB. 1** ANALYSENAUSZUG (mg/LITER)

Calcium	528,0
Magnesium	124,0
Natrium	28,8
Kalium	6,9
Fluorid	0,4
Chlorid	28,9
Sulfat	1463,0
Hydrogencarbonat	403,0

**Analyseauszug des verwendeten Mineralwassers**

somit ebenfalls vor Fällungsreaktionen geschützt sind.

Schließlich lassen sich Tenside auch so 'schneiden', dass sie nicht mehr 'hart' sind. Kalkseifendispergatorien sind anionische Tenside mit vergleichsweise raumgreifenden polaren Endgruppen wie Beispiel Sulfate [13], sodass sich keine Fällungsneigung mehr mit Erdalkaliumionen ergibt. So fällt auf, dass Seifen mit hohen Gehalten an Natriumlaurylsulfat beziehungsweise seinem ethoxylierten Bruder (englisch: Sodiumlaurethsulfate) auf EDTA-Zusatz verzichten. Daher schäumen im Versuch die Proben mit flüssiger Handseife und Shampoo beim harten Wasser ebenso gut wie beim weichen.

### Abschätzung des Bindevmögens von hartem Wasser

Das im Versuch verwendete harte Wasser entstammt einem stillen Mineralwasser, dessen Magnesium-

#### 1: BERECHNUNG DER WASSERHÄRTE

Wasserhärte:

$$1^{\circ}\text{dH} \triangleq 10 \text{ mg CaO mg L}^{-1}$$

$$n \text{ CaO} = 10 \text{ mg} / 56 \text{ mg mmol}^{-1} = 0,18 \text{ mmol}$$

$$\rightarrow 0,18 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+} \triangleq 1^{\circ}\text{dH}$$

$$\rightarrow \text{analog } 0,18 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Mg}^{2+} \triangleq 1^{\circ}\text{dH}$$

Gehalt Erdalkaliumionen ( $\text{Me}^{2+}$ ) im Mineralwasser

Massenkonzentration  $\beta$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ): 528 mg L<sup>-1</sup>

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 528 \text{ mg L}^{-1} / 40 \text{ mg mmol}^{-1} = 13,2 \text{ mmol L}^{-1}$$

analog:

$$\rightarrow c(\text{Mg}^{2+}): 124 \text{ mg L}^{-1} / 24,3 \text{ mg mmol}^{-1} = 5,1 \text{ mmol L}^{-1}$$

Wasserhärte Mineralwasser:

$$13,2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+} + 5,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Mg}^{2+} = 18,3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ „Me}^{2+}$$

$$\rightarrow 18,3 \text{ mmol L}^{-1} + / 0,18 \text{ mmol L}^{-1}^{\circ}\text{dH}^{-1} = 102^{\circ}\text{dH}$$

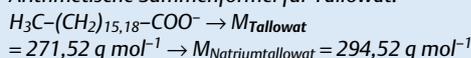
## 2: BERECHNUNG DER MODELLTENSIDE

## ZUSAMMENSETZUNG VON RINDERTALG UND KOKOSNUSSÖL [6]

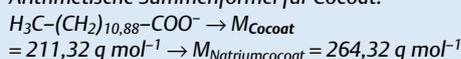
	gesättigte Fettsäuren							ungesättigte Fettsäuren			
	Capron- säure C6	Capryl- säure C8	Caprin- säure C10	Laurin- säure C12	Myristin- säure C14	Palmitin- säure C16	Stearin- säure C18	Arachin- säure C20	Palmitolein- säure C16	Ölsäure C18	Linolsäure C18
Rindertalg	–	–	–	–	6,3	27,4	14,1	–	–	49,6	2,5
Kokosöl	0,8	5,4	8,4	45,4	18,0	10,5	2,3	0,4	0,4	7,5	–

Zur Ermittlung der 'arithmetischen Länge' des Modelltensids werden die C-Körper anteilmäßig aufsummiert (zum Beispiel Rindertalg:  $0,063 \times 14 + 0,274 \times 16 + \dots$ ) und das Tensid durch Wasserstoff- und Sauerstoffatome ergänzt. Unsättigungen werden vereinfachend ignoriert – der resultierende Fehler dürfte  $< 1\%$  sein ( $(M_{2H} / M_{\text{Ölsäure}} \times 0,496) + (M_{4H} / M_{\text{Linolsäure}} \times 0,025)$ ). Andere vereinfachende Annahmen, etwa zu tatsächlichem Massegehalt und -verteilung der Tenside, verursachen wahrscheinlich deutlich größere Fehler.

Arithmetische Summenformel für Tallowat:



Arithmetische Summenformel für Cocoat:



und Calciumionengehalt umgerechnet einer Gesamthärte von etwa 102 °dH entspricht (Tabelle 1 und Infokasten 1). Damit ist die Probe zugegeben 'die Härte' und vermag sehr viele Tensidionen zu binden, sodass der Schaum ausbleibt.

Basierend auf einer Modellrechnung (Infokasten 2) werden Tallowat und Cocoat hier angenommen mit den arithmetischen Summenformeln  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{15,18}-\text{COO}^-$  bzw.  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10,88}-\text{COO}^-$ . Nehmen wir vereinfachend an, dass sich die beiden Modelltenside auf die 80 % Massenanteil in der Seife gemäß des Verhältnisses ihrer Molaren Massen verteilen, ergeben sich bei 100 g Kernseife für Natriumtallowat 44,6 g und für Natriumcocoat etwa 35,4 g. Dies entspricht jeweils 151,3 mmol.

Gemäß des Analysenauszugs des Mineralwassers können wir von 0,183 mmol Erdalkaliionen in 10 mL

ausgehen (Infokasten 1). Ebensoviele Tallowat und Cocoat könnten als einwertige Anionen von den zweiwertigen Erdalkaliionen gebunden werden, bevor sich ein Schaum bildet. Das entspricht 96,8 mg Tensid, mithin 121 mg Seife bei einem Massenanteil von 80 % Tensid. Selbst wenn der Zahlenwert klein erscheint: Das Lösungsvolumen ist es auch! Es ist also leicht einzusehen, wieso die Seifenlösung mit hartem Wasser nicht schäumt. Ebenso leicht ist anzunehmen, dass der feinflockige Niederschlag die berühmte Kalkseife ist. In der Praxis erweist sich das Mineralwasser sogar noch ein wenig hartnäckiger und schäumt erst ab ca. 150 mg Seife (Abbildung 4).

Deutlich ist zu erkennen, dass sich in den Gläsern mit geringeren Massen an Seife nicht nur kein Schaum bildet, sondern dass sich an den oberen Glasrändern beim Schüt-

teln Partikel absetzen. Dies dürfte Kalkseife sein. Ebenso ist zu bemerken, dass die gering konzentrierten Schaumproben einen klaren farblosen Unterstand aufweisen, auf dem die Kalkseife schwimmt. Bei höher konzentrierten Proben wird der Unterstand zunehmend milchig trübe und es haften keine Niederschläge mehr oben an den Glasrändern. Dies dürfte auf die Micellenbildung innerhalb der Lauge hinweisen, in denen die Kalkseifen durch überschüssiges Tensid emulgiert werden. Letztlich ist darauf hinzuweisen, dass die Schaumbildung in den Gläsern erst auf etwa der Höhe einsetzt, die in den gering konzentrierten Gläsern durch den Kalkseiferand eingenommen wird.

Im praktischen Versuch wenden wir also etwa 29 mg mehr Seife auf als zuvor angenommen. Dieses Plus von ca. 24 % kann verschiedene Ur-

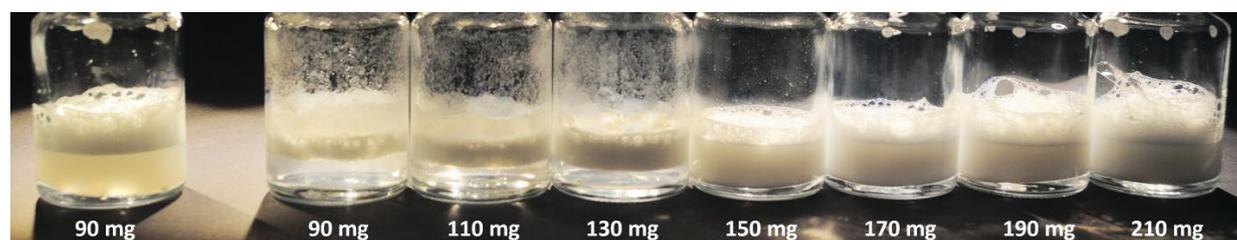


Abb. 4 Messreihe zum Schaumverhalten von entionisiertem Wasser (links) und Mineralwasser (rechts) bei Zusatz von Kernseife

sachen haben, die zum Teil auf den oben getroffenen vereinfachenden Annahmen beruhen. Ist die Seife beispielsweise nur 70 %ig an Tensiden, bedarf es einer entsprechend höheren Seifenmasse, um genügend Tensid bereitzustellen. Ist dann die Tensidmischung nicht äquimolar, sondern reicher am massereicheren Tallowat, verringert sich die summarische Stoffmenge an Tensid pro Masseinheit entsprechend – ein Indiz hierfür wäre, dass das Tallowat auf der Inhaltsstoffliste vor dem Cocoaat geführt wird. Zudem ist denkbar, dass sich die Seife jeweils nicht vollständig löst, sondern Seifenflocken sich mit einem Kalkseifenmantel überziehen, der das weitere Lösen der Seife hemmt. Dies erscheint insofern plausibel, als in einem Vorversuch die Seifenspäne nur grob mit dem Messer vorbereitet wurden und Schäumen erst ab 190 mg zu beobachten war. Der in Abbildung 4 dokumentierte Versuch griff auf geraspelte Kernseife zurück, um diesen

Effekt zu verringern, kann ihn aber nicht sicher ausschließen.

Angesichts der hemdsärmeligen Rechnung in den Infokästen 1 und 2 sowie der verwendeten schulüblich ‘grogen’ Feinwaage (Auflösung auf 0,01 g) erscheint ein Fehler von 24 % eigentlich sogar erfreulich gering.

### Literatur

- [1] M. Emden, Prozessorientierte Leistungsmessung des naturwissenschaftlich-experimentellen Arbeitens, Logos, Berlin, 2011.
- [2] V. Sakkaravarthi, *Cosmoderma* 2022, 2, 133, [https://doi.org/10.25259/CSDM\\_152\\_2022](https://doi.org/10.25259/CSDM_152_2022).
- [3] H. Werner, *Chemie in unserer Zeit* 1967, 1, 135–139, <https://doi.org/10.1002/ciuz.19670010502>.
- [4] G. Gawalek, Wasch- und Netzmittel, de Gruyter, Berlin, Boston, 1962.
- [5] Deutsches Institut für Normung e. V., Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), DIN, Berlin, 1986-01.
- [6] CRC handbook of chemistry and physics, 63. Aufl. (Hrsg.: R. C. Weast), CRC Press, Boca Raton, FL, 1983.
- [7] W. Hiltmann und W. Kantor, in: Liedtke, Mäusbacher et al. (Hg.) 2003 – Nationalatlas Bundesrepublik Deutschland, 146–147.
- [8] J. Wisniak, *Indian Journal of Chemical Technology* 2004, 11, 140–148.
- [9] M. H. Kowsari, *The Journal of Physical Chemistry C* 2017, 121, 1770–1780, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11611>.
- [10] A. Chatterjee und F. Mizukami, *Chemical Physics Letters* 2004, 385, 20–24, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.035>.
- [11] G. Jander, E. Blasius, J. Strähle, E. Schweda und R. Rossi, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 16. Aufl., Hirzel, Stuttgart, 2006.
- [12] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, 2007.
- [13] W. M. Linfield, *Tenside Surfactants Detergents* 1990, 27, 159–161, <https://doi.org/10.1515/tsd-1990-270306>.

*Markus Emden, Pitt Hild, Kirsten Kallinna & Livia Murer  
Pädagogische Hochschulen Zürich  
und Fribourg*

DOI: 10.1002/ciuz.202300021