

L.12 Auflösung und Fällung

12.1. $(\text{Ca}^{2+}) = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;

$$c(\text{F}^-) = 2 \cdot c(\text{Ca}^{2+}) = 2 \cdot 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 2.48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_{\text{S0}} = c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{F}^-}^2 = 1.24 \cdot 10^{-3} \cdot (2.48 \cdot 10^{-3})^2 = 7.63 \cdot 10^{-9}$$

12.2. a) In reinem Wasser ist die Konzentration beider gelöster Ionen gleich.

$$K_{\text{S0}} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Br}^-} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Ag}^+}^2$$

$$c_{\text{Ag}^+} = \sqrt{K_{\text{S0}}} = \sqrt{4.0 \cdot 10^{-13}} = 6.3 \cdot 10^{-7}$$

$$c(\text{AgBr(aq)}) = c(\text{Ag}^+) = 6.3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

b) In AgNO_3 -Lösung ist die Konzentration der Silberionen durch das leicht lösliche Silbernitrat vorgegeben. Der Zusatz von schwer löslichem Silberbromid hat kaum einen Einfluss. Die Löslichkeit von AgBr entspricht daher der Bromid-Konzentration.

$$K_{\text{S0}} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Br}^-}$$

$$4.0 \cdot 10^{-13} = 0.030 \cdot c_{\text{Br}^-}$$

$$c_{\text{Br}^-} = \frac{4.0 \cdot 10^{-13}}{0.030} = 1.3 \cdot 10^{-11}$$

$$c(\text{AgBr(aq)}) = c(\text{Br}^-) = 1.3 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

c) In NaBr-Lösung ist die Konzentration der Bromidionen durch das leicht lösliche Natriumbromid vorgegeben. Der Zusatz von schwer löslichem Silber-bromid hat kaum einen Einfluss. Die Löslichkeit von AgBr entspricht daher der Silberionen-Konzentration.

$$K_{\text{S0}} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Br}^-}$$

$$4.0 \cdot 10^{-13} = c_{\text{Ag}^+} \cdot 0.10$$

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{4.0 \cdot 10^{-13}}{0.10} = 4.0 \cdot 10^{-12}$$

$$c(\text{AgBr(aq)}) = c(\text{Ag}^+) = 4.0 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

12.3.

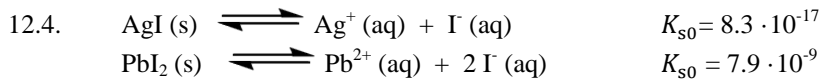
$$K_{\text{S0}} = c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{S}^{2-}} = (c_{\text{Cu}^{2+}})^2$$

$$(c_{\text{Cu}^{2+}})^2 = 8.0 \cdot 10^{-37}$$

$$c_{Cu^{2+}}^{\bullet} = \sqrt{8.0 \cdot 10^{-37}} = 8.9 \cdot 10^{-19}$$

$$c_{Cu^{2+}} = 8.9 \cdot 10^{-19} \text{ M}$$

$$N_{Cu^{2+}} = c_{Cu^{2+}} \cdot V \cdot N_A = 8.9 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 1L \cdot 6.0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 5.3 \cdot 10^5$$



Niederschläge fallen aus, wenn das Ionenprodukt der Salzlösung den Wert der Löslichkeitskonstante überschreitet.

Für AgI gilt:

$$8.3 \cdot 10^{-17} = c_{Ag^+}^{\bullet} \cdot c_{I^-}^{\bullet} = 2.0 \cdot 10^{-4} \cdot c_{I^-}^{\bullet}$$

$$c_{I^-}^{\bullet} = \frac{8.3 \cdot 10^{-17}}{2.0 \cdot 10^{-4}} = 4.2 \cdot 10^{-13}$$

Für PbI₂ gilt:

$$c_{Pb^{2+}}^{\bullet} \cdot c_{I^-}^{\bullet 2} = 1.5 \cdot 10^{-3} \cdot c_{I^-}^{\bullet 2} = 7.9 \cdot 10^{-9}$$

$$c_{I^-}^{\bullet 2} = \frac{7.9 \cdot 10^{-9}}{1.5 \cdot 10^{-3}} = 5.3 \cdot 10^{-6}$$

$$c_{I^-}^{\bullet} = \sqrt{5.3 \cdot 10^{-6}} = 2.4 \cdot 10^{-3}$$

Der Ausfall von Silberiodid beginnt bei einer Konzentration von $c(\text{I}^-) = 4.2 \cdot 10^{-13} \text{ M}$, der Ausfall des Bleiodids erst bei $c(\text{I}^-) = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. AgI fällt folglich zuerst aus.

- 12.5. Fast alle Metalle sind gut wasserlöslich. Bleinitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ lässt sich zu einer 0.50 molaren Lösung lösen: Die Molmasse von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ist $331 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Wir geben 166 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zu einigen 100 mL Wasser und füllen, nachdem sich alles gelöst hat, auf 1000 mL auf. In reiner wässriger Lösung besteht nur die Gefahr der Bildung eines Hydroxidniederschlags. Über die Löslichkeitskonstante berechnen wir die maximale OH^- -Konzentration (alle $\gamma = 1$) zu $3.2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, $\text{pOH} = 7.5$, $\text{pH} = 6.5$.

$$c(\text{Pb}^{2+}) = 0.50 \text{ M}$$

$$K_{s0} = c_{Pb^{2+}}^{\bullet} \cdot c_{OH^-}^{\bullet 2} = 5.0 \cdot 10^{-16}$$

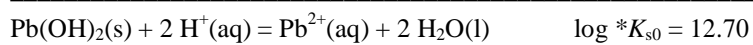
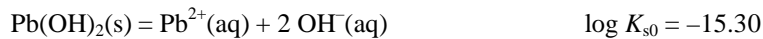
$$c_{OH^-}^{\bullet 2} = \frac{K_{s0}}{c_{Pb^{2+}}^{\bullet}} = \frac{5.0 \cdot 10^{-16}}{0.50} = 10^{-15}$$

$$c_{OH^-}^{\bullet} = \sqrt{c_{OH^-}^{\bullet 2}} = \sqrt{10^{-15}} = 3.2 \cdot 10^{-8}$$

Der pH wird durch das Lösen des Bleinitrates in reinem Wasser kleiner als 7.0, da $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ (wie viele Metallsalze) in Wasser hydrolysieren (also sauer sind). Falls ein Ansäuern nötig wäre, würde man Salpetersäure (HNO_3) nehmen, da deren Anion *nicht* zu einer Fällung eines schwerlöslichen Salzes führt, wie beispielsweise die Salzsäure (ergäbe $\text{PbCl}_2(\text{s})$) oder die Schwefelsäure (ergäbe $\text{PbSO}_4(\text{s})$).

12.6. Lösen wir zuerst die Teilaufgaben a) und b), bevor wir das Diagramm erstellen:

a) Die Auflösungsreaktion des festen Hydroxides plus 2 mal die Bildungsreaktion von Wasser aus einem Proton und einem Hydroxidion (2 mal die Umkehrung der Dissoziation von Wasser) ergeben die Hydrolysereaktion des festen Hydroxids:



b) Der Gleichgewichtsausdruck der Hydrolysereaktion ist:

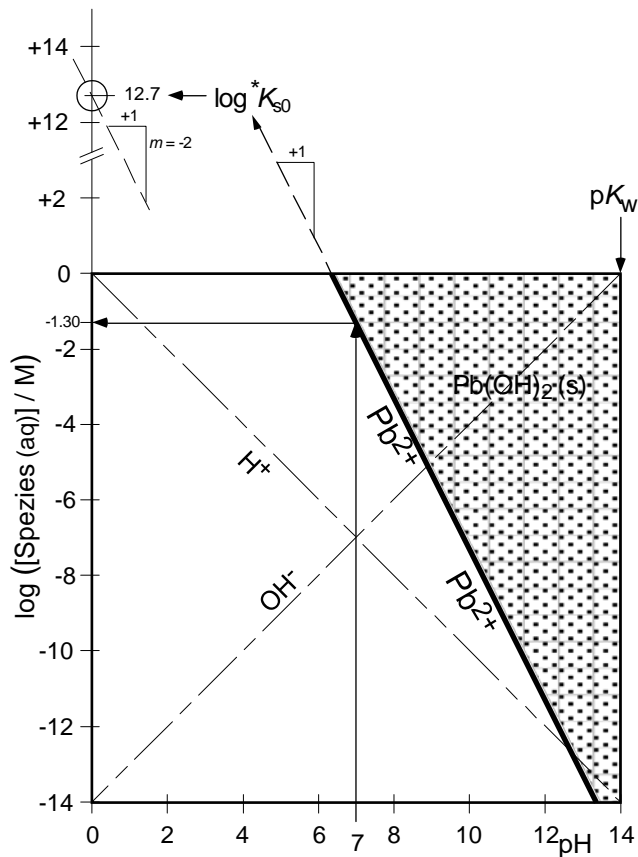
$$*K_{s0} = \frac{[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]^{\bullet}}{[\text{H}^{+}(\text{aq})]^{\bullet 2}}$$

Zur Verwendung im doppeltlogarithmischen Diagramm ist die Umformung der Gleichung in die logarithmische Form zweckmässig und ergibt dann nach Umstellen:

$$\log[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]^{\bullet} = \log *K_{s0} - 2 \text{pH}$$

Der Achsenabschnitt der Geraden ist $\log *K_{s0}$ und die Steigung -2 .

Das Diagramm verläuft von $0 \leq \text{pH} \leq 14.0$ und, z.B. von $0 \geq \log[\text{Spezies}(\text{aq})]^{\bullet} \geq -14.0$. Die gesuchte Gerade der Gleichgewichts Pb^{2+} -Konzentration geht durch den Punkt $(0 / \log *K_{s0})$, d.h. bei $\text{pH} = 0$ ist $\log[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]^{\bullet} = \log *K_{s0}$ und hat die Steigung $m = -2$: Sie schneidet die Abszisse (=Achse mit $\log[\text{Spezies}(\text{aq})]^{\bullet} = 0$) bei $\text{pH} = 6.35$:



Figur L12.6

Stabilitätsdiagramm von Blei(II)hydroxid als Funktion des pH.

Für $\gamma = 1$ ist $*K_{s0}^c = *K_{s0}$.

- c) Für jeden pH-Wert können wir die Gleichgewichtskonzentration jeder auf dem Diagramm eingezeichneten Spezies ablesen. Für $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ ist bei $\text{pH} = 7$: $\log[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]_{\text{pH}=7}^{\bullet} = -1.3$ und somit $[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]_{\text{pH}=7}^{\bullet} = 0.05 \text{ M}$.

- 12.7. Das Lösen zweier Salze, die ein gleiches Kation (Ag^+) haben, ist gleich zu behandeln wie das Lösen von Salzen mit gleichem Anion. Für die 3 unbekannt Konzentrationen: $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Br}^-]$ und $[\text{SCN}^-]$ benötigen wir 3 Gleichungen: die beiden Löslichkeitsgleichgewichte und, als dritte, die Elektroneutralitätsbedingung:

$$K_{s0}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+(\text{aq})] \cdot [\text{Br}^-(\text{aq})]$$

$$K_{s0}(\text{AgSCN}) = [\text{Ag}^+(\text{aq})] \cdot [\text{SCN}^-(\text{aq})]$$

$$[\text{Ag}^+(\text{aq})] = [\text{Br}^-(\text{aq})] + [\text{SCN}^-(\text{aq})]$$

Die $[\text{Br}^-]$, und die $[\text{SCN}^-]$ ausdrücken mit der $[\text{Ag}^+]$ und einsetzen:

$$[Ag^+(aq)]^- = \frac{K_{s0}(AgBr)}{[Ag^+(aq)]^-} + \frac{K_{s0}(AgSCN)}{[Ag^+(aq)]^-}$$

$$\left([Ag^+(aq)]^-\right)^2 = K_{s0}(AgBr) + K_{s0}(AgSCN)$$

$$[Ag^+(aq)]^- = \sqrt{K_{s0}(AgBr) + K_{s0}(AgSCN)} = \sqrt{5 \cdot 10^{-13} + 10^{-12}}$$

Mit dieser $[Ag^+(aq)] = 1.22 \cdot 10^{-6}$ M erhält man die Bromid- und die Rhodanidkonzentrationen:

$$[Br^-(aq)]^- = \frac{K_{s0}(AgBr)}{[Ag^+(aq)]^-} = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{1.22 \cdot 10^{-6}} = 4.1 \cdot 10^{-7}$$

$$[SCN^-(aq)]^- = \frac{K_{s0}(AgSCN)}{[Ag^+(aq)]^-} = \frac{10^{-12}}{1.22 \cdot 10^{-6}} = 8.2 \cdot 10^{-7}$$

12.8.

a)

$$K_{s0}(AgCl) = c^{\bullet}_{Ag^+} \cdot c^{\bullet}_{Cl^-}$$

$$K_{s0}(PbCl_2) = c^{\bullet}_{Pb^{2+}} \cdot c^{\bullet 2}_{Cl^-}$$

b)

$$\Delta_{\text{sln}}H^{\circ} = -\Delta_fH^{\circ}(AgCl) + \Delta_fH^{\circ}(Ag^+) + \Delta_fH^{\circ}(Cl^-) = +65.49 \text{ kJ/mol (endotherm)}$$

c)

Da sich nur eine geringe Menge AgCl löst, ist die aufgenommene Wärmemenge klein und damit auch die Temperaturänderung des Systems.

d) Aus $K_{s0}(PbCl_2)$ folgt die Reaktions-Gibbsenergie $\Delta_rG^{\circ}(2)$ der Auflösungsreaktion (2).

$$\Delta_rG^{\circ}(2) = -RT \ln K_{s0}(PbCl_2) = -8.3145 \text{ J/Kmol} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 1.17 \cdot 10^{-5} = 28.15 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_rG^{\circ}(2) = -\Delta_rG^{\circ}(PbCl_2) + \Delta_rG^{\circ}(Pb^{2+}) + 2 \Delta_rG^{\circ}(Cl^-) = 28.15 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_rG^{\circ}(PbCl_2) = \Delta_rG^{\circ}(Pb^{2+}) + 2 \Delta_rG^{\circ}(Cl^-) - 28.15 \text{ kJ/mol} = -315.04 \text{ kJ/mol}$$

e)

a)

$$K_{s0}(AgCl) = c^{\bullet}_{Ag^+} \cdot c^{\bullet}_{Cl^-}$$

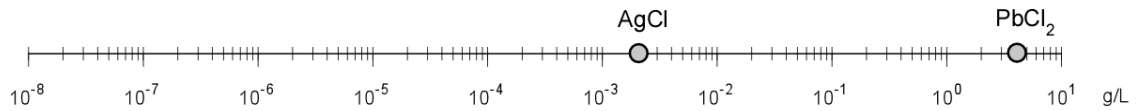
$$c^{\bullet}_{Ag^+} = c^{\bullet}_{Cl^-} \Rightarrow c^{\bullet}_{Ag^+} = \sqrt{K_{s0}(AgCl)} = 1.33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$s(AgCl) = 1.91 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

$$K_{s0}(PbCl_2) = c^{\bullet}_{Pb^{2+}} \cdot c^{\bullet 2}_{Cl^-}$$

$$2 c^{\bullet}_{Pb^{2+}} = c^{\bullet}_{Cl^-} \Rightarrow c^{\bullet}_{Pb^{2+}} = \frac{1}{4} \sqrt[3]{K_{s0}(PbCl_2)} = 1.43 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$s(PbCl_2) = 3.98 \text{ g/L}$$



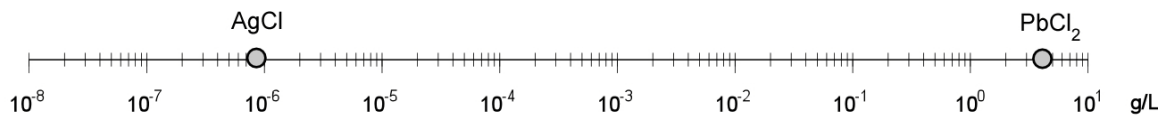
b)

Elektronenneutralität: $2 c_{Pb^{2+}} + c_{Ag^+} = c_{Cl^-}$

Approximation: $2 c_{Pb^{2+}} \gg c_{Ag^+}$, die Konzentration von Cl^- wird damit hauptsächlich durch die Auflösung von $PbCl_2$ bestimmt.

$\Rightarrow c_{Pb^{2+}} \approx 1.43 \cdot 10^{-2} M$; $2 c_{Pb^{2+}} \approx c_{Cl^-} = 2.86 \cdot 10^{-2} M$; $s(PbCl_2) = 3.98 \text{ g/L}$

$$c_{Ag^+} = \frac{K_{s0}(AgCl)}{c_{Cl^-}} = 6.19 \cdot 10^{-9} M$$



Bei gemeinsamer Auflösung beider Salze erfolgt eine erhebliche Reduktion der Löslichkeit des schwerer löslichen Salzes AgCl.

12.9. Der Ausdruck für die Löslichkeitskonstante von $Cd(IO_3)_2$ lautet:

$$K_{s0}(Cd(IO_3)_2) = c_{Cd^{2+}} \cdot c_{IO_3^-}^2$$

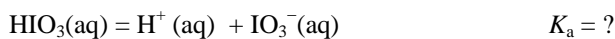
a) Aus dem Experiment i) ergibt sich:

$$c(Cd^{2+})_{total} = c(Cd^{2+})_{Cd(NO_3)_2} + c(Cd^{2+})_{Cd(IO_3)_2} \approx c(Cd^{2+})_{Cd(NO_3)_2} = 0.1 \text{ M}$$

$$K_{s0}(Cd(IO_3)_2) = c_{Cd^{2+}} \cdot c_{IO_3^-}^2 = 0.1 \cdot (2 \cdot 6.3 \cdot 10^{-5})^2 = 1.6 \cdot 10^{-9}$$

b) Aus dem Experiment ii) folgt:

Das Lösen des Cadmiumiodats in Salpetersäure ergibt für das Iodat eine Konkurrenz zwischen zwei Reaktionen: Die Reaktion zu festem Cadmiumiodat und die zu gelöster Iodsäure.



Wir können folgende Bilanz aufstellen:

$$c(\text{Cd}^{2+}(\text{aq})) = 1.21 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$c_{\text{IO}_3^-}^{\bullet} = \sqrt{\frac{K_{s0}(\text{Cd}(\text{IO}_3)_2)}{c_{\text{Cd}^{2+}}^{\bullet}}} = \sqrt{\frac{1.6 \cdot 10^{-9}}{1.21 \cdot 10^{-3}}} = 1.15 \cdot 10^{-3}$$

$$c(\text{IO}_3^-)_{\text{total}} = c(\text{HIO}_3(\text{aq})) + c(\text{IO}_3^-(\text{aq})) = 2.42 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow c(\text{HIO}_3(\text{aq})) = 2.42 \cdot 10^{-3} \text{ M} - c(\text{IO}_3^-(\text{aq})) = 2.42 \cdot 10^{-3} \text{ M} - 1.15 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 1.27 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Wir kennen damit die Iodsäure- und Iodat-Konzentration im Gleichgewicht. Zur Berechnung der Säurekonstante benötigt man noch die Protonenkonzentration. Diese lässt sich vernünftig abschätzen: Salpetersäure ist als sehr starke Säure vollständig dissoziiert. Die Protonenkonzentration in der wässrigen Lösung beträgt also 0.1 M. Lediglich etwas mehr als 1% wird zur Protonierung der Base Iodat verbraucht. Diese geringfügige Änderung muss bei der Berechnung der Säurekonstante nicht berücksichtigt werden.

$$K_a = \frac{c_{\text{H}^+}^{\bullet} \cdot c_{\text{IO}_3^-}^{\bullet}}{c_{\text{HIO}_3}^{\bullet}} = \frac{0.1 \cdot 1.15 \cdot 10^{-3}}{1.27 \cdot 10^{-3}} = 9.1 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{p}K_a = 1.0$$