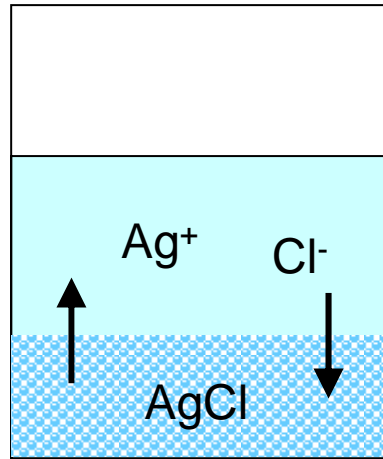


Lösungen von schwer löslichen Verbindungen



Gesättigte Lösung
mit Bodenkörper

Es besteht ein Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und gelösten Teilchen, das durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben wird.



$$K = \frac{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{AgCl}}} \quad c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-} = \text{const.} \quad c_{\text{AgCl}} = \text{const.}$$

Einbeziehung von c_{AgCl} in die Konstante K

$$K \cdot c_{\text{AgCl}} = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = K_L(\text{AgCl})$$

Löslichkeitsprodukt

Allgemeine Gleichung für das Löslichkeitsprodukt einer schwerlöslichen Verbindung A_mB_n :



$$K_L = (c_{\text{A}^{n+}})^m \cdot (c_{\text{B}^{m-}})^n$$

Löslichkeitsprodukt - Rechenbeispiel

Löslichkeit von AgCl

$$K_L = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} \qquad c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-}$$

$$K_L = c_{\text{Ag}^+}^2$$

$$L = c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-} = \sqrt[2]{K_L}$$

Beispiel

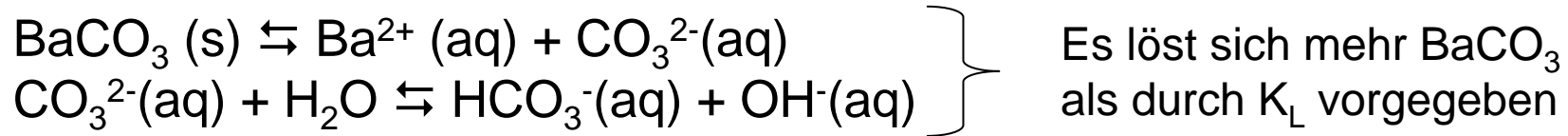
In Wasser lösen sich bei 25 °C 0,0018 g AgCl pro Liter Lösung.

Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt?

$M(\text{AgCl}) = 143,3 \text{ g/mol}$

Beeinflussung des Löslichkeitsproduktes I

Durch Reaktion der gelösten Ionen mit dem Lösungsmittel, z. B.

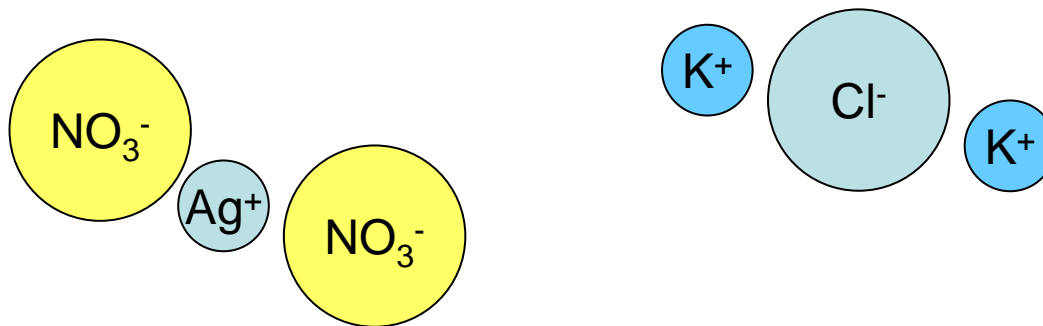


Durch Zusatz anderer Salze (fremdionige Zusätze) erhöht sich die Löslichkeit, z. B.

Zusatz von KNO_3 zu einer AgCl -Lösung erhöht die Löslichkeit um ca. 20 %



Abschirmung der Ionen Ag^+ und Cl^- durch NO_3^- bzw. Cl^-



Beeinflussung des Löslichkeitsproduktes II

Durch Zusatz eines Ions des Salzes (gleichionige Zusätze) erniedrigt sich die Löslichkeit, z. B.

Zusatz von NaCl oder AgNO₃ zu einer Lösung von AgCl

Es gilt $K_L = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}$ (aber nicht $K_L = c_{\text{Ag}^+}^2$, weil $c_{\text{Ag}^+} \neq c_{\text{Cl}^-}$)

Wenn Cl⁻ überwiegt:

$$c_{\text{Ag}^+} = L_{\text{AgCl}} = \frac{K_L}{c_{\text{Cl}^-}}$$



Wenn Ag⁺ überwiegt:

$$c_{\text{Cl}^-} = L_{\text{AgCl}} = \frac{K_L}{c_{\text{Ag}^+}}$$



Je größer die Konzentration des Überschuss-Ions, desto geringer die Löslichkeit

Wieviel AgCl löst sich in einer 0,01 molaren NaCl-Lösung?
 $K_L(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$

Beispiel

Wieviel AgCl löst sich in einer 0,01 molaren NaCl-Lösung?

$$c_{\text{Ag}^+} = L_{\text{AgCl}} = \frac{K_L}{c_{\text{Cl}^-}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Zum Vergleich: In reinem H₂O lösen sich

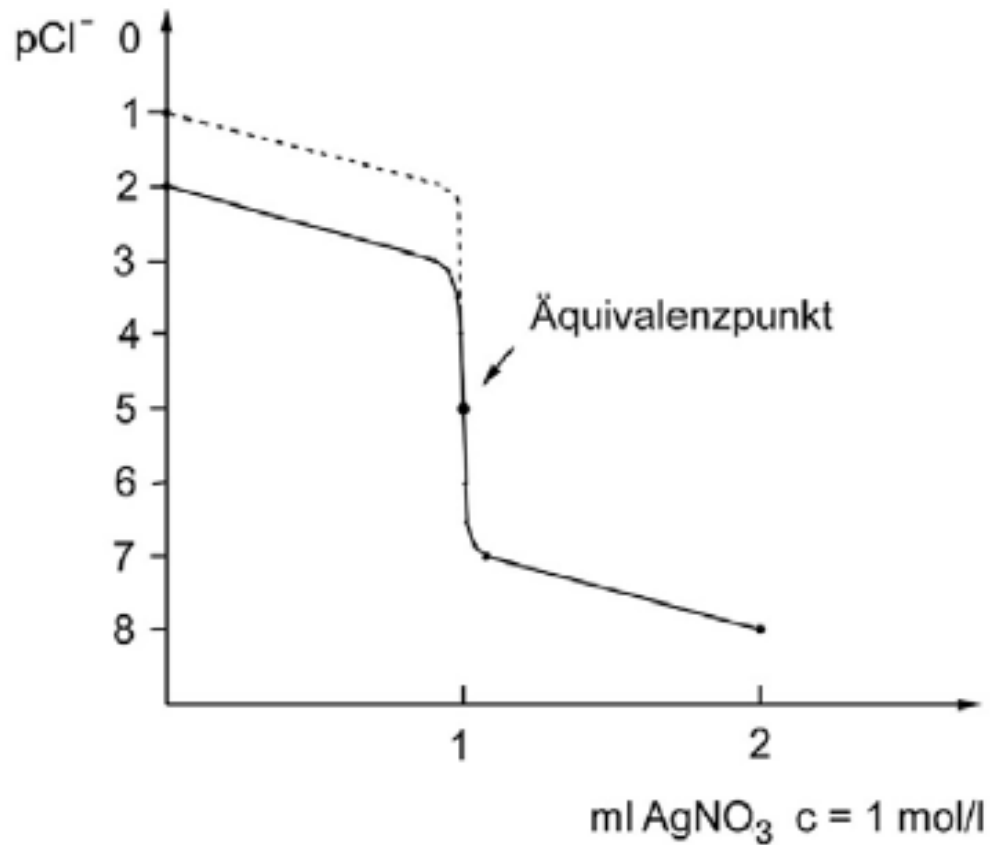
$$L_{\text{AgCl}} = \sqrt{K_L} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Anwendung: Fällungstiteration (z. B. Argentometrie)

Titration von 100 ml NaCl-Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/l}$) mit AgNO_3 -Lösung (1 mol/l)

100 ml enthalten 0,001 mol Cl^-

1 ml enthält 0,001 mol Ag^+



Anwendung: Fällungsanalysen (Fällungstitationen)

Titration von 100 ml NaCl-Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/l}$) mit AgNO_3 -Lösung (1 mol/l)

100 ml enthalten $0,001 \text{ mol Cl}^-$

1 ml enthält $0,001 \text{ mol Ag}^+$

$$K_L(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

gelöst

zugefügte ml AgNO_3	zugefügte mol AgNO_3	% Cl^- gefällt	Rest $c(\text{Cl}^-)$ mol/l	$c(\text{Ag}^+)$ mol/l	pCl ⁻
0	0	0	$1 \cdot 10^{-2}$	0	2
0,900	0,0009	90	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	3
0,990	0,00099	99	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	4
1,000	0,001	≈100	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	5
1,010	0,00101	-	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	6
1,100	0,0011	-	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$	7
2,000	0,002	-	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-2}$	8

$$L = c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_L}{c_{\text{Cl}^-}}$$

$$L = c_{\text{Cl}^-} = \sqrt{K_L}$$

$$L = c_{\text{Cl}^-} = \frac{K_L}{c_{\text{Ag}^+}}$$

↓
pCl⁻ = -lg c_{Cl^-}

Endpunktsbestimmung nach MOHR

Zusatz einer kleinen Menge Silberchromat

AgCl-Fällungstiteration in Gegenwart von CrO_4^{2-}

1. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ weiß
2. $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ braunrot

Ag_2CrO_4 ist leichter löslich als AgCl

Löslichkeitsprodukte

$$c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = K_{\text{LAgCl}} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

$$c_{\text{Ag}^+}^2 \cdot c_{\text{CrO}_4^{2-}} = K_{\text{LAg}_2\text{CrO}_4} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

$$L_{\text{AgCl}} = c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}^+} = \sqrt{K_L} = 10^{-5}$$

$$L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = c_{\text{CrO}_4^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{K_L}{4}} = 10^{-4}$$

Berechnung der notwendigen Menge an Ag_2CrO_4 . Die Fällung von Ag_2CrO_4 soll sichtbar werden, wenn AgCl vollständig gefällt ist.

Am Äquivalenzpunkt gilt:

$$c_{\text{Ag}^+}^2 \cdot c_{\text{CrO}_4^{2-}} = 4 \cdot 10^{-12}$$

$$(1,265 \cdot 10^{-5})^2 \cdot c_{\text{CrO}_4^{2-}} = 4 \cdot 10^{-12}$$

$$\underline{c_{\text{CrO}_4^{2-}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}}$$

Vergleich der Löslichkeiten der Silberhalogenide

$$c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = K_{\text{L}_{\text{AgCl}}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

$$c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Br}^-} = K_{\text{L}_{\text{AgBr}}} = 7,7 \cdot 10^{-13}$$

$$c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{I}^-} = K_{\text{L}_{\text{AgI}}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$$

Löslichkeitsprodukte
der Silberhalogenide

Bei Zugabe von AgNO_3 -Lösung fallen AgI, AgBr, AgCl nacheinander aus.

Die c_{Ag^+} -Werte werden dabei vom kleinsten Löslichkeitsprodukt bestimmt, bis das entsprechende Anion praktisch vollständig gefällt ist.