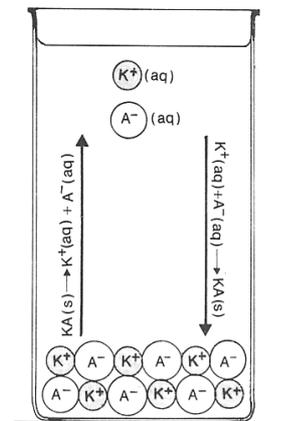


1. Der Lösungsvorgang

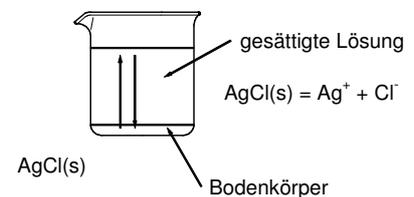
Bei Lösungen handelt es sich um homogene Systeme, sie bestehen aus einer Phase. Damit sich ein Stoff löst, muss Arbeit gegen die Gitterkräfte des Salzes und gegen die starken zwischenmolekularen Kräfte des Lösungsmittels geleistet werden. Die notwendige Energie dafür wird durch die Wechselwirkungen zwischen gelösten Teilchen und Lösungsmittelmolekülen, die Solvation oder auch Solvataion aufgebracht. Handelt es sich beim Lösungsmittel um Wasser, so spricht man von Hydratation oder Hydratation. Die Hydratation ist also ein Spezialfall der Solvation.

Die Anziehungskräfte zwischen den gelösten Teilchen und den Lösungsmittelmolekülen müssen von ähnlicher Art und Größe sein wie die Anziehungskräfte der Lösungsmittelmoleküle untereinander, da sonst die Solvationsenergie nicht ausreicht, um die Teilchen aus ihrem Gitterverband zu lösen. Deswegen ist eine polare Substanz, z.B. Wasser, ein gutes Lösungsmittel für polare Moleküle oder Ionenverbindungen. Unpolare Substanzen lösen unpolare Moleküle gut, hingegen polare Moleküle oder Ionen nur schlecht.

Fügt man zu einem Lösungsmittel immer mehr von einer darin löslichen Substanz, so löst sie sich so lange, bis eine bestimmte, für jedes System genau definierte Konzentration erreicht ist. Gibt man dann weiter von der zu lösenden Substanz dazu, so bleibt sie als feste Phase ungelöst zurück. Die Lösung ist gesättigt. Es ist nun ein heterogenes System entstanden, das eine flüssige Phase (Lösung) und eine feste Phase (Bodenkörper) umfasst. Von den schwerlöslichen Verbindungen gehen nur sehr geringe Mengen in Lösung, der größte Teil der Substanz bleibt als Bodenkörper auf dem Boden des Gefäßes zurück.



Zwischen dem Bodenkörper und der gesättigten Lösung eines schwerlöslichen Salzes besteht ein Gleichgewicht. Aus dem Gitterverband treten ständig Ionen in die Lösung über, und aus der Lösung werden Ionen vom festen Salz eingefangen und ins Gitter eingebaut:



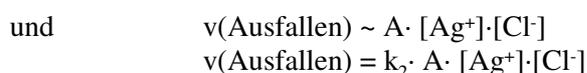
Die Geschwindigkeit des Vorgangs beim Auflösen des Salzes ist um so größer, je größer die Oberfläche der Teilchen des Bodenkörpers ist. Sie ist allerdings unabhängig von der Gesamtmasse des Bodenkörpers, da sich der Lösungsvorgang nur an der Oberfläche abspielt. Bei einer gesättigten Lösung, die in Berührung mit dem Bodenkörper steht, sind die Geschwindigkeiten des Auflöses und des Ausfallens des Salzes gleich, es besteht also ein dynamisches Gleichgewicht. Pro Zeiteinheit verlassen dann gleich viele Teilchen den Bodenkörper wie aus der Lösung in den Bodenkörper gelangen.

2. Herleitung des Löslichkeitsproduktes



$$v(\text{Auflösen}) \sim A$$

$$v(\text{Auflösen}) = k_1 \cdot A$$



Im Gleichgewichtszustand gilt:

$$v(\text{Auflösen}) = v(\text{Ausfallen})$$

$$\begin{aligned}
 k_1 \cdot A &= k_2 \cdot A \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \\
 k_1 &= k_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \\
 [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] &= k_1/k_2 \\
 [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] &= L \quad \text{mit } L = k_1/k_2
 \end{aligned}$$

Das Ionenprodukt $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ wird als Löslichkeitsprodukt L bezeichnet. Es stellt den Maximalwert dar, den das Ionenprodukt $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ annehmen kann. Das Löslichkeitsprodukt ist temperaturabhängig.

Für jede Lösung, die ein schwerlösliches Salz BA enthält, können die folgenden drei Fälle eintreten:

1. $[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-] < L_{\text{BA}}$ Die ganze vorliegende Menge des Salzes BA ist gelöst, die Lösung ist ungesättigt.
2. $[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-] = L_{\text{BA}}$ Die Lösung ist gesättigt. Jede Zugabe von B^+ -oder A^- -Ionen hat den Beginn der Niederschlagsbildung zur Folge.
3. $[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-] > L_{\text{BA}}$ Das Löslichkeitsprodukt ist überschritten worden. Es fällt solange ein Niederschlag von BA aus, bis das Ionenprodukt $[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-]$ wieder gleich L_{BA} ist.

Der 3. Fall lässt sich mit dem folgenden Experiment verdeutlichen:

"Gleichioniger Zusatz"

Geräte: 3 Reagenzgläser

Chemikalien: ges. NaCl-Lösung, ges. KCl-Lösung, ges. KClO_4 -Lösung, 60-70% HClO_4

Ausführung: In allen drei Reagenzgläsern ist ges. KClO_4 vorgelegt.
 Zur ersten Lösung gibt man KCl: Fällung (u.U. nach Reiben mit dem Glasstab!).
 Zur zweiten Lösung wird NaCl gegeben: Keine Fällung.
 Zur dritten Lösung gibt man wenig HClO_4 : Schnelle Fällung.

Anmerkung: Das Experiment dauert bisweilen länger als 1 Minute, da die Fällung im ersten Reagenzglas sehr langsam erfolgt.

Deutung: $\text{KClO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{ClO}_4^-$ und $[\text{K}^+] \cdot [\text{ClO}_4^-] = L$
 Eine Erhöhung der $[\text{K}^+]$ durch Zugabe einer gesättigten KCl-Lösung führt zu einer Überschreitung des Löslichkeitsprodukts. Das System reagiert, indem das Gleichgewicht nach links verschoben wird (Ausfällung von $\text{KClO}_4(\text{s})$, bis das Ionenprodukt $[\text{K}^+] \cdot [\text{ClO}_4^-]$ gerade wieder L erreicht. Ebenso wirkt die Zugabe der HClO_4 . Hier wird die $[\text{ClO}_4^-]$ erhöht. Die Zugabe einer NaCl-Lösung zeigt keine Wirkung, da die zugefügten Ionen nicht in das Gleichgewicht eingreifen können.

Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von PbI_2

Geräte:	Chemikalien:	Sicherheit:
<ul style="list-style-type: none"> • Pro Gruppe 9 Schraubkappengefäße mit Septum (4 mL) • 2 mL-Spritze mit Kanüle • Hilfreich: Eppendorf-Pipette (1 mL) • Raster zur Anordnung der Lösungen 	<ul style="list-style-type: none"> • Bleinitratlösung ($c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) • Bleinitratlösung ($c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) • Bleinitratlösung ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) • Kaliumiodidlösungen ($c = 8 \cdot 10^{-3} - 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) 	

Vorbemerkung: Bleinitratlösungen sind reproduktionstoxisch [R_E1 (fruchtschädigend) und R_F3 (keimzellenschädigend)]. Auch durch Verdünnung der Lösungen kann man das Gefahrenpotenzial bei diesem Stoff nicht herabsetzen. Es sind Experimente nur im Lehrerversuch erlaubt (Soester-Liste 2001). Im folgenden wird ein Experiment vorgestellt, das nach Meinung des Autors in Schülerübungen durchgeführt werden kann, wenn der Lehrer die Bleinitratlösungen vorlegt und die Schüler nur die KI-Lösung zuspritzen, da sie so mit der Bleinitratlösung nicht in Berührung kommen.

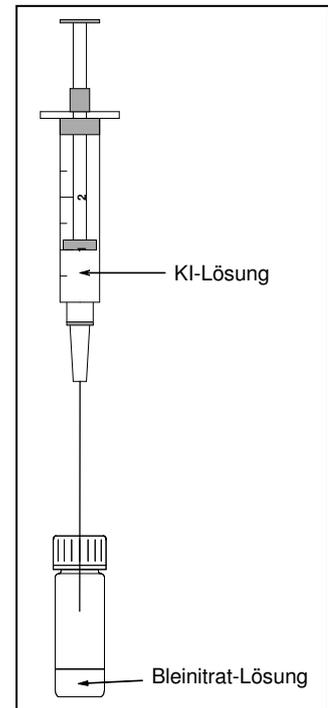
Durchführung: Zur Füllung werden 9 gereinigte Schraubkappengefäße mit Septum in die Felder des Rasters gestellt und durch den Lehrer mit je 1 ml der entsprechenden Bleinitratlösung gefüllt. Dafür wird zweckmäßigerweise die Eppendorf-Pipette verwendet. Mit Hilfe der Spritze durchsticht man das Septum und injiziert man vorsichtig 1 mL der entsprechenden KI-Lösung. Dieser Vorgang kann durch Schüler erfolgen. Man beginnt mit der geringsten Konzentration. Hält man diese Reihenfolge ein, so muss die Spritze zwischenzeitlich nicht gereinigt werden!

Beobachtung: Nach einigen Minuten bestimmt man, in welchen Gläsern ein gelber, manchmal perlmuttartig glänzender Niederschlag aufgetreten ist und notiert das Ergebnis. Besonders gut sind kleine Einzelkristalle im auftreffenden Licht vor dunklem Hintergrund unter leichtem Schütteln zu erkennen.

Auswertung: Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt des PbI_2 . Beachten Sie, dass sich die Konzentrationen beim Zusammengießen der Lösungen verändern. Der Literaturwert beträgt: $L_p(\text{PbI}_2) = 10^{-7,86} \text{ mol}^3/\text{l}^3 = 0,138 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^3/\text{l}^3$ bei 20°C .

Raster: x = Fällung von PbI_2

c(KI) in mol/L	c($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) in mol/L			
		$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$
$2 \cdot 10^{-2}$		x	x	-
$1,4 \cdot 10^{-2}$		x	?	-
$1 \cdot 10^{-2}$		-	-	-



3. Löslichkeitsprodukte einiger Salze:

$$pL = -\log L$$

Salz	L bei 25 °C	pL
AgBr	$5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	12,3
AgCl	$2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	9,7
Ag ₂ CO ₃	$8 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$	11,1
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	11,4
AgI	$8 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	16,1
Ag(OH)	$2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	7,7
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50} \text{ mol}^3/\text{L}^3$	49,2
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	8,3
Ba(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^3/\text{L}^3$	2,3
BaSO ₄	$1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	10,0
CaCO ₃	$9 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	8,0
Ca(OH) ₂	$4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3/\text{L}^3$	5,4
CaSO ₄	$2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	4,7
CdCO ₃	$5 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	11,3
CdS	$2 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	27,7
CuS	$6 \cdot 10^{-36} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	35,2
Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20} \text{ mol}^3/\text{L}^3$	19,2
Fe(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-40} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	39,4
FeS	$5 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	17,3
Mg(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{L}^3$	11,0
NiS	$1 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	24,0
PbCl ₂	$2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3/\text{L}^3$	4,7
PbI ₂	$1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3$	9,0
PbS	$1 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	28
PbSO ₄	$2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	6,7

4. Beispiele zum Löslichkeitsprodukt

Das Löslichkeitsprodukt von AgCl ist $L(\text{AgCl}) = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Gibt man zu einer Lösung mit einer $[\text{Ag}^+] = 10^{-4} \text{ mol/l}$ Chloridionen zu, so entsteht bei $[\text{Cl}^-] = 10^{-6} \text{ mol/l}$ eine mit AgCl gesättigte Lösung:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2 = L(\text{AgCl})$$

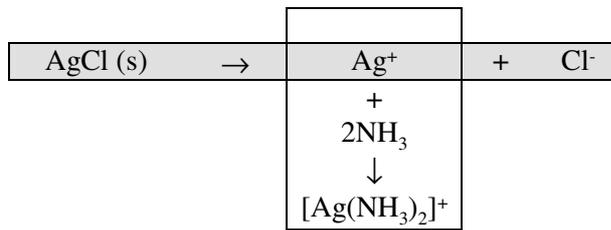
Übersteigt die $[\text{Cl}^-]$ den Wert 10^{-6} mol/l , so wird das Löslichkeitsprodukt von AgCl überschritten; die Ausfällung von Silberchlorid beginnt. Erhöht sich im Verlauf der weiteren Zugabe die Chlorid-Konzentration z.B. auf $[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ mol/l}$, so beträgt die im Gleichgewicht zugehörige $[\text{Ag}^+] = 10^{-8} \text{ mol/l}$. Bei Zugabe von Chloridionen wird also die $[\text{Ag}^+]$ geringer. Neben der gesättigten Lösung liegt nun auch der Niederschlag von AgCl vor:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-8} \text{ mol/l} \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2 = L(\text{AgCl})$$

Leitet man in eine gesättigte NaCl-Lösung, bei der $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = L(\text{NaCl})$ ist, HCl-Gas ein, so wächst die $[\text{Cl}^-]$, das Löslichkeitsprodukt wird überschritten und Kochsalz fällt aus. Dadurch sinkt die $[\text{Na}^+]$ bis $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = L(\text{NaCl})$ ist und die Ausscheidung von Natriumchlorid aufhört.

Verkleinert man die Ionenkonzentration, so dass das Ionenprodukt kleiner als das Löslichkeitsprodukt ist, kann die Lösung noch weitere Mengen dieses Stoffes aufnehmen. Eine solche Verringerung der Ionenkonzentration lässt sich durch Verdünnung der gesättigten Lösung oder durch die Bildung

von Komplexen erreichen. So vereinigen sich z.B. Ag^+ -Ionen mit Ammoniak zu sehr fest zusammenhaltenden Komplexen der Formel $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, die nur in äußerst geringem Umfang nach der Gleichung $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ dissoziieren. AgCl löst sich daher in Ammoniaklösung auf.



5. Übungsbeispiele

1 Wieviel Gramm Bariumsulfat lösen sich in 1 Liter dest. Wasser ($L = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$)?

Das Löslichkeitsprodukt lautet: $L = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

In der gesättigten Lösung, die nur Bariumsulfat enthält, sind Barium- und Sulfationen nach



in einer unbekannt, aber gleich großen Konzentration enthalten.

Daraus folgt: $x^2 = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

$$x = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

In 1 Liter Wasser sind 10^{-5} mol Bariumionen enthalten, die nach der Stöchiometrie durch Lösen von 10^{-5} mol festem Bariumsulfat entstanden sind.

Man rechnet diesen Wert in die Masse um:

$$n = m/M \quad \text{d.h.} \quad m = n \cdot M$$

$$M(\text{BaSO}_4) = 233,4 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{BaSO}_4) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot 233,4 \text{ g/mol} = 2,334 \text{ mg}$$

2 Wieviel Gramm Magnesiumhydroxid lösen sich in 1 Liter dest. Wasser ($L = 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$)?

Das Löslichkeitsprodukt lautet: $L = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$

In der gesättigten Lösung, die nur Magnesiumhydroxid enthält, sind Magnesium- und Hydroxidionen nach



enthalten.

Für $[\text{Mg}^{2+}] = x$ gilt aufgrund der Stöchiometrie $[\text{OH}^-] = 2x$

Daraus folgt: $x(2 \cdot x)^2 = 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$

$$4x^3 = 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

$$x^3 = 0,25 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

$$x = 6,299 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \quad (\text{Beachte: } x = [\text{Mg}^{2+}])$$

$6,299 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ Magnesiumionen sind aus ebenso vielen Molen Magnesiumhydroxid entstanden. Damit lassen sich maximal 3,67 mg Magnesiumhydroxid in 1 Liter Wasser lösen.

Ist die Löslichkeit (z.B. in g/l) gegeben, so lässt sich auf umgekehrtem Wege der Wert von L berechnen. Die oben angeführten Aufgaben kann man entsprechend umformulieren.

3

100 ml gesättigte Blei(II)-chlorid-Lösung werden vom Bodenkörper abfiltriert und eingedampft. Die Masse des Bleichlorids beträgt 0,473 g.

Frage: Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt von Blei(II)-chlorid?

Lösungsweg:



$$K_L = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-); \quad c(\text{Cl}^-) = 2c(\text{Pb}^{2+})$$

$$K_L = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot (2c(\text{Pb}^{2+}))^2 = 4c^3(\text{Pb}^{2+})$$

$$c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{n(\text{Pb}^{2+})}{V(\text{Lsg})}$$

$$n(\text{Pb}^{2+}) = n(\text{PbCl}_2) = \frac{m(\text{Blei(II)-chlorid}}{M(\text{PbCl}_2)}$$

$$c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{m(\text{Blei(II)-chlorid}}{M(\text{PbCl}_2) \cdot V(\text{Lsg})} = \frac{0,473 \text{ g}}{278,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ l}}$$

$$= 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$K_L = 4 \cdot (1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^3 = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$$

Ergebnis: Das Löslichkeitsprodukt von Blei(II)-chlorid ist (etwa) $K_L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$.

Es liegen 100 ml gesättigte Silberchloridlösung vor.

Frage: Wie groß ist die Masse der gelösten Silber- und Chloridionen?

Lösungsweg:



$$K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-)$$

$$c^2(\text{Ag}^+) = c^2(\text{Cl}^-) = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = \sqrt{2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} \\ = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \quad m = c \cdot M \cdot V$$

m (Silberionen)

$$= 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 107,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ l}$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mg} = 0,15 \text{ mg}$$

m (Chloridionen)

$$= 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1 \text{ l}$$

$$= 5 \cdot 10^{-5} \text{ g} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mg} = 0,05 \text{ mg}$$

Ergebnis: In 100 ml gesättigter Silberchloridlösung liegen 0,15 mg Silberionen und 0,05 mg Chloridionen gelöst vor.

Weiter Übungsbeispiele ohne Lösungen

4 Bei 100 °C lösen sich 21,1 mg Silberchlorid in 1,0 Liter Wasser. Berechne hierfür das Löslichkeitsprodukt!

5 In 2 Liter Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur 19,8 g Bleichlorid (PbCl_2). Wie groß ist das Löslichkeitsprodukt dieses Salzes?

6 Das Löslichkeitsprodukt von Bleisulfat beträgt $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}$. Berechne die Löslichkeit in:

- reinem Wasser
- Blei(II)-nitratlösung mit $c = 0,1 \text{ mol/l}$
- Natriumsulfatlösung mit $c = 10^{-3} \text{ mol/l}$

7 5,0 g Magnesiumcarbonat sollen aufgelöst werden. Wie viel Wasser ist dazu mindestens notwendig?

$$L(\text{MgCO}_3) = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

8 Wenn Silberchromat - Ag_2CrO_4 - in Wasser geschüttelt wird, löst sich eine kleine Menge von ihm auf. Die Ionen in der Lösung stehen dann mit dem unaufgelösten Ag_2CrO_4 im Gleichgewicht. Wie groß wird die Konzentration der Ag^+ -Ionen in der Lösung sein, wenn sich für die Konzentration der CrO_4^{2-} -Ionen experimentell ein Wert von $7,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ergibt? Berechnen Sie ferner das Löslichkeitsprodukt des Ag_2CrO_4 .