



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Löslichkeitsprodukt

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Das Löslichkeitsprodukt.

In der gesättigten Lösung eines starken Elektrolyten haben wir zwischen den Ionen im Kristallgitter des Bodenkörpers und den Ionen in der Lösung einen dauernden Gleichgewichtszustand. Dies läßt sich in folgender Weise ausdrücken: Die Wahrscheinlichkeit, daß die Ionen aus dem Kristall in die Lösung übergehen, ist genau so groß wie die Wahrscheinlichkeit des umgekehrten Vorganges. Während nun die Wahrscheinlichkeit, daß der Kristall Ionen in die Lösung sendet, entsprechend der konstanten Energie seines Gitters eine konstante Größe darstellt, muß anderseits die Wahrscheinlichkeit, daß ein Ion aus der Lösung in den Kristall übergeht, seinem osmotischen Drucke proportional angenommen werden, oder der damit gleichwertigen Aktivität $C \cdot f$ des Ions.

Auf diese Weise gelangt man zu dem Satze: Das Aktivitätsprodukt aller Ionen einer gesättigten Lösung eines starken Elektrolyten ist bei gegebener Temperatur konstant. Betrachten wir als Beispiel zunächst eine gesättigte Lösung von Bariumsulfat. Die Konstanz des Aktivitätsproduktes verlangt:

$$(Ba^{''}) f_{Ba} (SO_4^{''}) f_{SO_4} = K = (Ba^{''}) (SO_4^{''}) f^2 \quad . . . 1)$$

wenn wir mit einem mittleren Aktivitätskoeffizienten f für beide Ionen rechnen. Solange das Aktivitätsprodukt nicht erreicht ist, wirkt die Flüssigkeit lösend auf den Bodenkörper.

a) Wirkung eines fremdionigen Zusatzes. Durch einen fremdionigen Zusatz wird die Aktivität f der zur Sättigung gelösten Ionen vermindert. Diese Änderung muß der Bodenkörper dadurch ausgleichen, daß er weitere Ionen in die Lösung sendet, bis die Konstanz des Aktivitätsproduktes wieder hergestellt ist.

Fremdionige Zusätze wirken also lösend, und zwar um so mehr, je höher die Wertigkeit der zugesetzten Ionen ist.

b) Wirkung eines gleichionigen Zusatzes. Die Konstanz des Aktivitätsproduktes bedingt, daß ein gleichioniger Zusatz zu einer gesättigten Lösung die Löslichkeit der übrigen Ionen vermindert, so müßte in unserem Beispiel ein Überschuß von Bariumchlorid infolge der Vergrößerung des Faktors $(Ba^{''})$ eine entsprechende Verminderung von $(SO_4^{''})$ durch Fällung von Bariumsulfat zur Folge haben.

Allerdings bedingt der Überschuß des Fällungsmittels eine Verminderung des Aktivitätskoeffizienten f . Dieser Effekt tritt jedoch gegenüber der enormen relativen Vermehrung der Ba-Ionen, die selbst ein ganz kleiner Überschuß von $BaCl_2$ bedingt, ganz in den Hintergrund.

Bei größerer Löslichkeit des Bodenkörpers könnte aber doch der Fall eintreten, daß die Vergrößerung der Konzentration C eines Ions und die Verminderung seines Aktivitätskoeffizienten f , die der Überschuß des Fällungsmittels mit sich bringt, einander gerade die Wage halten. Ja es könnte unter Umständen die Verminderung von f überwiegen. Ein weiterer Zusatz des Fällungsmittels müßte dann lösend auf den Bodenkörper einwirken.

Wenn daher nicht besondere Gründe anders gebieten, führen wir die Fällungen in der Analyse mit einem geringen Überschuß des Fällungsmittels aus und vermeiden fremdionige Zusätze, besonders solche mit höherwertigen Ionen.

Es ist nun nach einem früheren, von Ostwald herrührenden Vorschlag üblich, das Produkt aller zur Sättigung gelösten Ionen, im obigen Beispiel also

$$(\text{Ba}^{++})(\text{SO}_4^{--}) = L \dots\dots\dots 2)$$

als Löslichkeitsprodukt L zu bezeichnen. Bei einem so schwer löslichen Salz, wie BaSO_4 , sind in der rein wässerigen Lösung die Aktivitätskoeffizienten f nur sehr wenig kleiner als 1, so daß man in erster Näherung setzen kann:

$$L = K = \text{Konst.} \dots\dots\dots 3)$$

Um eine einfache rohe Schätzung der Löslichkeitsverminderung durch einen gleichionigen Zusatz zu ermöglichen, wendet man vielfach die Gl. 3 auch noch auf die mit überschüssigem Fällungsmittel versetzte Lösung an. Das heißt, man rechnet so, als ob die Aktivitätskoeffizienten den Wert 1 beibehielten. Für eine Anzahl der wichtigsten analytischen Niederschläge sind in der folgenden Tabelle die Löslichkeiten und die Ostwaldschen Löslichkeitsprodukte zusammengestellt.

Die Berechnung des Löslichkeitsproduktes wollen wir an zwei Beispielen zeigen:

1. Das Löslichkeitsprodukt von Bariumsulfat BaSO_4

$$(\text{Ba}^{++})(\text{SO}_4^{--}) = L$$

Nach der Tabelle beträgt die molare Löslichkeit des Bariumsulfats $1.1 \cdot 10^{-5}$ Mole pro Liter. Infolge der totalen Ionisation des Salzes sind im Liter der Lösung je $1.1 \cdot 10^{-5}$ Grammionen Ba^{++} und SO_4^{--} vorhanden, so daß:

$$L = (\text{Ba}^{++})(\text{SO}_4^{--}) = (1.1 \cdot 10^{-5})(1.1 \cdot 10^{-5}) = 1.2 \cdot 10^{-10}$$

Löslichkeiten und Löslichkeitsprodukte bei gewöhnlicher Temperatur.

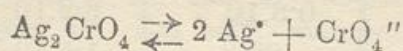
Formel	Gramm gelösten Stoffes in 1000 cem H ₂ O	Lm Mole gelöst in 1000 cem H ₂ O	Lp Löslichkeitsprodukt
Ag ₂ O	2·1·10 ⁻²	9·0·10 ⁻⁵	—
AgBr	1·1·10 ⁻⁴	5·9·10 ⁻⁷	3·5·10 ⁻¹³
AgCN	4·3·10 ⁻⁵	3·2·10 ⁻⁷	1·0·10 ⁻¹³
AgCNS	1·4·10 ⁻⁴	8·4·10 ⁻⁷	7·1·10 ⁻¹³
AgCl	1·5·10 ⁻³	1·1·10 ⁻⁵	1·2·10 ⁻¹⁰
Ag ₂ CrO ₄	2·5·10 ⁻²	7·5·10 ⁻⁵	1·7·10 ⁻¹³
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	8·3·10 ⁻²	1·9·10 ⁻⁴	2·7·10 ⁻¹¹
Ag ₂ J	3·0·10 ⁻⁶	1·3·10 ⁻⁸	1·7·10 ⁻¹⁶
AgJO ₃	4·4·10 ⁻²	1·5·10 ⁻⁴	2·3·10 ⁻⁸
Ag ₃ PO ₄	6·5·10 ⁻³	1·6·10 ⁻⁵	1·8·10 ⁻¹⁸
Ag ₂ SO ₄	8·0	2·6·10 ⁻²	7·0·10 ⁻⁵
BaF ₂	16·3·10 ⁻¹	9·3·10 ⁻³	1·7·10 ⁻⁷
BaCrO ₄	3·8·10 ⁻³	1·5·10 ⁻⁵	2·3·10 ⁻¹⁰
BaSO ₄	2·5·10 ⁻³	1·1·10 ⁻⁵	1·2·10 ⁻¹⁰
CaCO ₃	6·2·10 ⁻²	6·2·10 ⁻⁴	1·0·10 ⁻⁸ 1)
CaF ₂	1·6·10 ⁻²	2·6·10 ⁻⁴	1·3·10 ⁻¹¹
CaC ₂ O ₄	0·8·10 ⁻²	6·2·10 ⁻⁵	3·8·10 ⁻⁹
CaCrO ₄	22·8	1·5·10 ⁻¹	2·3·10 ⁻²
CaSO ₄	2·0	1·5·10 ⁻²	2·3·10 ⁻⁴
Cu ₂ (CNS) ₂	5·10 ⁻⁴	2·1·10 ⁻⁶	—
Cu ₂ Cl ₂	1·2·10 ⁻¹	0·6·10 ⁻³	—
Cu ₂ J ₂	3·0·10 ⁻⁴	0·8·10 ⁻⁶	—
K ₂ (PtCl ₆)	11·2	2·3·10 ⁻²	4·9·10 ⁻⁵
Hg ₂ Br ₂	3·9·10 ⁻⁵	6·9·10 ⁻⁸	—
Hg ₂ Cl ₂	3·8·10 ⁻⁴	8·0·10 ⁻⁷	—
Hg ₂ J ₂	2·0·10 ⁻⁷	3·1·10 ⁻¹⁰	—
PbBr ₂	9·74	2·7·10 ⁻²	7·9·10 ⁻⁵

1) Im Gleichgewicht mit Luft von 0·032% CO₂, wobei (CO₂)' = 0·16·10⁻⁴ wird. Über den Einfluß des CO₂-Gehaltes der Luft auf die Löslichkeit des CaCO₃ siehe J. Johnston und E. D. Williamson, J. Amer. Ch. Soc. 38, 975 (1916).

Formel	Gramm gelösten Stoffes in 1000 cem H ₂ O	Lm Mole gelöst in 1000 cem H ₂ O	Lp Löslichkeits- produkt
PbCl ₂	10·8	$3·9·10^{-2}$	$2·4·10^{-4}$
PbCO ₃	$1·1·10^{-3}$	$4·1·10^{-6}$	$1·7·10^{-11}$
PbJ ₂	0·68	$1·5·10^{-3}$	$1·4·10^{-8}$
Pb ₃ (PO ₄) ₂	$1·4·10^{-4}$	$1·7·10^{-7}$	$1·5·10^{-32}$
PbSO ₄	$4·2·10^{-2}$	$1·5·10^{-4}$	$2·3·10^{-8}$
SrF ₂	$11·7·10^{-2}$	$9·3·10^{-4}$	$1·7·10^{-10}$
SrC ₂ O ₄	$6·6·10^{-2}$	$3·8·10^{-4}$	$1·4·10^{-7}$
SrCO ₃	$1·0·10^{-2}$	$6·8·10^{-5}$	$4·6·10^{-9}$
SrSO ₄	$1·1·10^{-1}$	$6·0·10^{-4}$	$3·6·10^{-7}$
TlBr	$4·8·10^{-1}$	$1·7·10^{-3}$	$2·9·10^{-6}$
TlCNs	3·16	$1·2·10^{-2}$	$1·4·10^{-4}$
TlCl	3·4	$1·4·10^{-2}$	$2·0·10^{-4}$
TlJ	$6·4·10^{-2}$	$1·9·10^{-4}$	$3·6·10^{-8}$

Zahlreiche weitere Beispiele sind von W. Böttger berechnet worden.¹⁾

2. Das Löslichkeitsprodukt von Silberchromat Ag₂CrO₄. Das Molekül dissoziiert nach dem Schema:



Danach ist die CrO₄''-Konzentration gleich der molaren Löslichkeit des Salzes und die Ag⁺-Konzentration doppelt so groß, da von einem Mol des Salzes zwei Ag⁺-Ionen gebildet werden:

$$(\text{CrO}_4'') = L = 7·5·10^{-5}$$

$$(\text{Ag}^+) = L = 15·10^{-5}$$

Somit erhält man für das Löslichkeitsprodukt des Silberchromats

$$Lp = (\text{Ag}^+)^2 (\text{CrO}_4'') = 225·10^{-10}·7·5·10^{-5} = 1·7·10^{-12}$$

Am Beispiel des Bariumsulfats wollen wir noch die Löslichkeitsverminderung durch einen gleichionigen Zusatz mit Hilfe des

¹⁾ Landolt-Börnstein, Physikalische Tabellen, II, 1181 (1923).

Löslichkeitsproduktes berechnen. Welches ist die Löslichkeit von SO_4 -Ion, wenn BaSO_4 in 0.01-m BaCl_2 erzeugt wird? Aus

$$L_p = (\text{Ba}^{++}) (\text{SO}_4^{--}) = 1.2 \cdot 10^{-10}$$

folgt mit $(\text{Ba}^{++}) = 0.01, (\text{SO}_4^{--}) = \frac{1.2 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}} = 1.2 \cdot 10^{-8}$

entsprechend $2.8 \cdot 10^{-3}$ mg BaSO_4 pro Liter.

Um den genauen Wert zu erhalten, hätten wir die Aktivität der zur Sättigung gelösten Ionen berücksichtigen müssen. Für eine 0.01 molare Lösung eines 2—1wertigen Elektrolyten findet man nach Gl. b) Seite 17, für den mittleren Aktivitätskoeffizienten:

$$\log f = -2.0357 \sqrt{10^{-2} \cdot 4 + 2 \cdot 10^{-2}} = -0.175$$

$$f = 0.668; f^2 = 0.446$$

Aus dem Aktivitätenprodukt

$$(\text{Ba}^{++}) \cdot f (\text{SO}_4^{--}) \cdot f = K = 1.2 \cdot 10^{-10}$$

erhält man dann für die Konzentration des gelösten SO_4 -Ions

$$(\text{SO}_4^{--}) = \frac{1.2 \cdot 10^{-10}}{f^2 (\text{Ba}^{++})} = \frac{1.2 \cdot 10^{-10}}{0.446 \cdot 10^{-2}} = 2.7 \cdot 10^{-8},$$

entsprechend $6.3 \cdot 10^{-3}$ mg BaSO_4 pro Liter.

Der oben berechnete Wert ist zwar erheblich zu klein. Immerhin zeigt das Beispiel, daß wir uns nach der einfachen Rechnungsweise mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes über die mögliche Größenordnung von Waschverlusten bei der Reinigung analytischer Niederschläge orientieren können.

Die praktische Verwertung des Aktivitätskoeffizienten zur Berechnung von Löslichkeitsbeeinflussungen soll noch an einigen Beispielen mit Verwendung der theoretischen Gl. 3 gezeigt werden.

1. Die Löslichkeit C_0 von TiCl_3 in reinem Wasser beträgt bei Zimmertemperatur $16.12 \cdot 10^{-3}$ Mole pro Liter. Wie groß wird sie in 0.1n KNO_3 ?

Durch einen fremdionigen Zusatz erfährt die Aktivität der Ionen eine Verminderung. Der Bodenkörper muß nun so viel neue Ionen in die Lösung senden, bis die Aktivitätsverminderung durch eine entsprechende Konzentrationsvermehrung ausgeglichen ist. Die Gesamtkonzentration erreicht also mindestens $0.1 + 0.01612$. Mit diesem genäherten Werte berechnen wir nun den Aktivitätskoeffizienten der Lösung nach Gl. 3

$$\log f = -0.357 \sqrt{2 \cdot 0.11612}; f = 0.67$$

Ferner ergibt sich für den Koeffizienten der reinen Lösung:

$$\log f_0 = -0.357 \sqrt{2 \cdot 0.01612}; f_0 = 0.86.$$

Zur Bestimmung der gesuchten Löslichkeit C der Thalliumionen in der Nitratlösung haben wir nur die Aktivität der Thalliumionen in der reinen und nitrathaltigen Lösung zu vergleichen:

$$C_0 \cdot f_0 = C \cdot f; 16.12 \cdot 10^{-3} \cdot 0.86 = C \cdot 0.67$$

Daraus folgt sofort

$$C = 16.12 \cdot 10^{-3} \frac{0.86}{0.67} = 20.7 \text{ Millimole}$$

in genügender Übereinstimmung mit dem von Noyes beobachteten Wert von 19.61 Millimolen pro Liter.

In 0.05 n KNO_3 berechnet sich in ganz analoger Weise die Löslichkeit des TlCl zu 18.7 Millimolen, während der Versuch 18.2 ergeben hat.

2. Wie groß ist die Löslichkeit von TlCl in 0.1 n KCl ? Das Aktivitätsprodukt der Ionen einer gesättigten Lösung muß, wie schon erläutert wurde, eine konstante Größe sein.

$$(C_{\text{Tl}} \cdot f)(C_{\text{Cl}} \cdot f) = K$$

In dem Kaliumchlorid muß infolgedessen die Löslichkeit der Thalliumionen gegenüber wässriger Lösung ganz erheblich vermindert sein. Wir bestimmen daher die Aktivität der Ionen nur aus der Konzentration des Kaliumchlorids und vernachlässigen hier das Thalliumchlorid:

$$\log f = -0.357 \sqrt{2 \cdot 0.1}; f = 0.69$$

Nun vergleichen wir das Aktivitätsprodukt der Ionen des Thalliumchlorids in der chloridhaltigen und der reinen Lösung. Setzen wir der Bequemlichkeit halber die Konzentrationen in Millimolen, so folgt:

$$(100 + C) f \cdot C \cdot f = 16.12^2 \cdot f_0^2$$

Daraus folgt sofort für die gesuchte Löslichkeit, wenn wir C gegen 100 vernachlässigen.

$$C = \frac{16.12^2}{100} \cdot \left(\frac{f_0}{f}\right)^2 = \frac{256}{100} \left(\frac{0.86}{0.69}\right)^2 = 3.98$$

in genügender Übereinstimmung mit dem von Noyes beobachteten Werte von 3.97 Millimolen pro Liter.