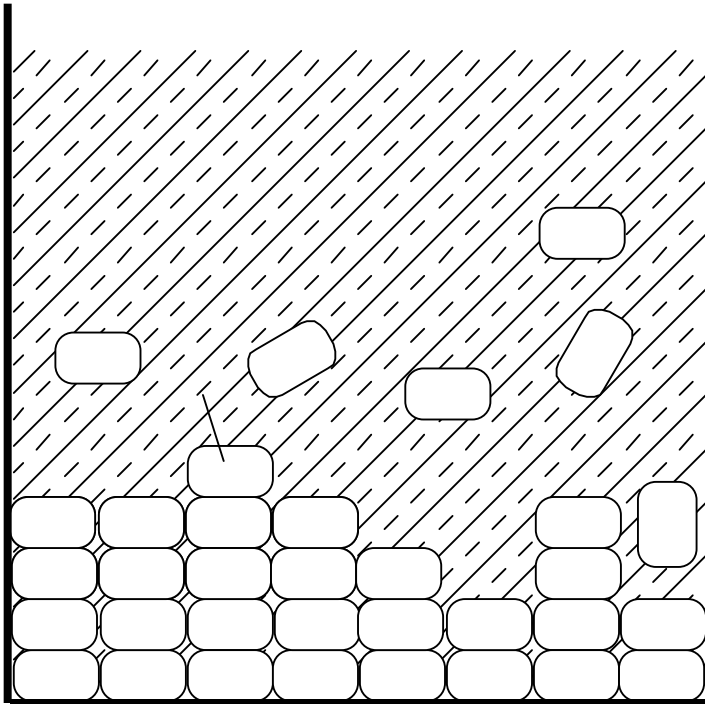
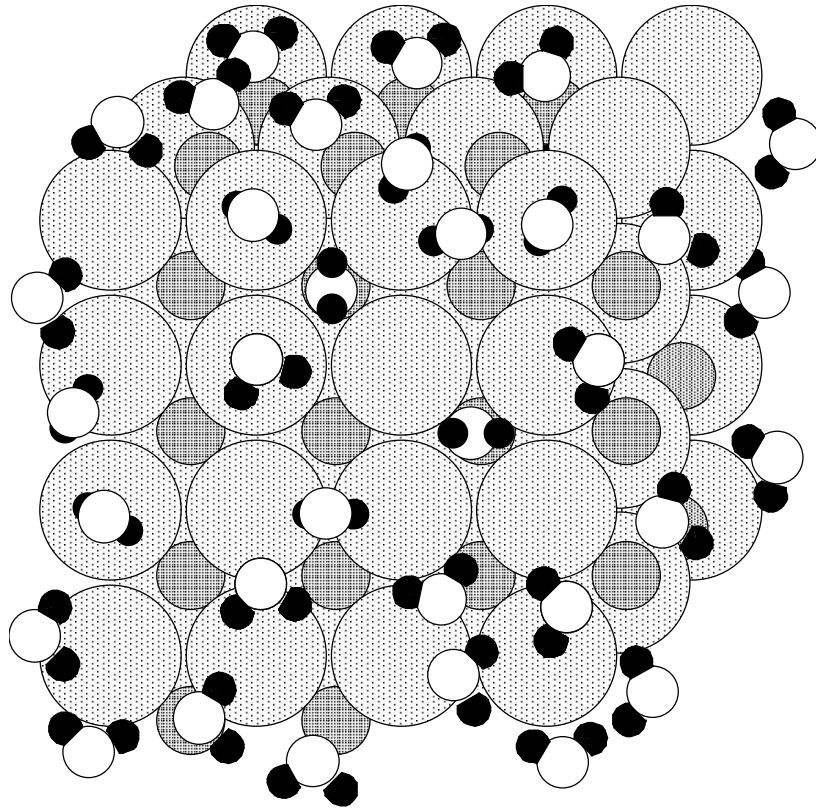


Auflösung und Fällung



Gleichgewicht zwischen
Festkörper und gelöstem
Stoff (bzw. gelösten Ionen)

Salzkristall AB in Wasser



Auflösen eines Salzes AB(s)



$$K = \frac{c^{\bullet}_{\text{A}^+} \cdot c^{\bullet}_{\text{B}^-}}{c^{\bullet}_{\text{AB}}}$$

$$L = c^{\bullet}_{\text{A}^+} \cdot c^{\bullet}_{\text{B}^-} \qquad pL = -\log L$$

L = Löslichkeitsprodukt

Aktivität des Bodenkörpers $\text{AB(s)} = 1$

Fällung des Salzes AB(s)

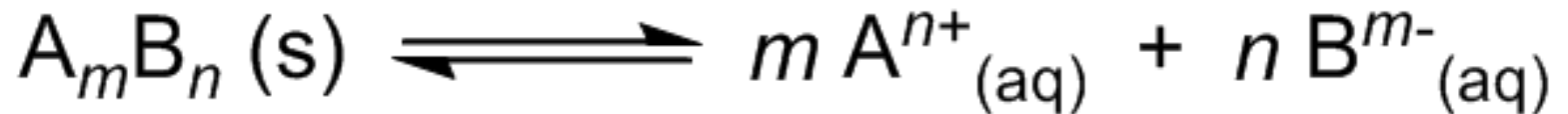
$$L = c_{A^+}^{\bullet} \cdot c_{B^-}^{\bullet}$$

Ionenprodukt der Lösung $< L$: Lösung ungesättigt.
Substanz kann gelöst werden bis der Wert von L erreicht ist.

Ionenprodukt der Lösung $= L$: Lösung gesättigt. Sie steht mit ungelöster Substanz im Gleichgewicht.

Ionenprodukt der Lösung $> L$: Lösung übersättigt. Es kommt zur Fällung, bis der Wert L erreicht ist.
“Das Löslichkeitsprodukt ist überschritten.”

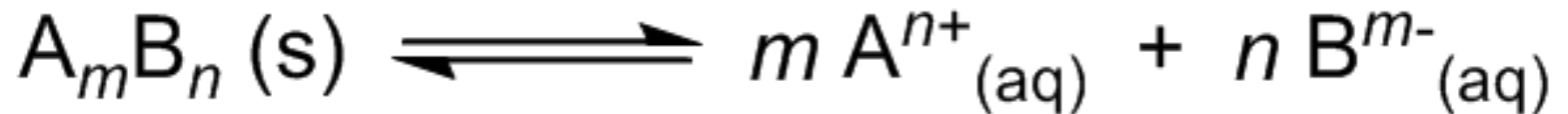
Auflösen eines Salzes $A_m B_n(s)$



$$K = \frac{c^{\bullet m}_{A^{n+}} \cdot c^{\bullet n}_{B^{m-}}}{c^{\bullet}_{A_m B_n(s)}}$$

$$L = c^{\bullet m}_{A^{n+}} \cdot c^{\bullet n}_{B^{m-}}$$

Stöchiometrie:



$$\Rightarrow \frac{\left(c_{B^{n+} (aq)}^\bullet \right)}{\left(c_{A^{n+} (aq)}^\bullet \right)} = \frac{n}{m} \quad \left(c_{B^{n+} (aq)}^\bullet \right) = \frac{n}{m} \cdot \left(c_{A^{n+} (aq)}^\bullet \right)$$

↙ Einsetzen

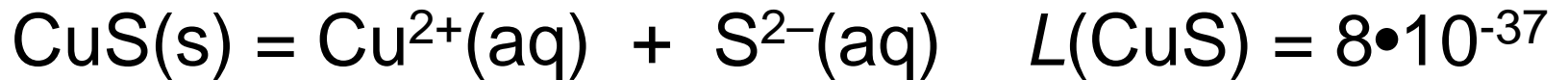
$$L = \left(c_{A^{n+} (aq)}^\bullet \right)^m \cdot \left(c_{B^{m-} (aq)}^\bullet \right)^n$$

$$\begin{aligned}
 L &= \left(c_{\text{A}^{n+}(\text{aq})}^{\bullet} \right)^m \cdot \left(c_{\text{B}^{m-}(\text{aq})}^{\bullet} \right)^n \\
 &= \left(c_{\text{A}^{n+}(\text{aq})}^{\bullet} \right)^m \cdot \left(\frac{n}{m} \cdot c_{\text{A}^{n+}(\text{aq})}^{\bullet} \right)^n
 \end{aligned}$$

$$c_{\text{A}^{n+}(\text{aq})}^{\bullet} = \sqrt[m+n]{\frac{L}{\left(\frac{n}{m}\right)^n}} = \left(\frac{L}{\left(\frac{n}{m}\right)^n} \right)^{\frac{1}{m+n}}$$

Lösen von CuS in Wasser

Wie viele Kupfer- bzw. Sulfidionen gibt es in 1L Wasser im Gleichgewicht mit festem CuS?



$$L_{\text{CuS}} = c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{S}^{2-}} = \left(c_{\text{Cu}^{2+}} \right)^2 = 8 \cdot 10^{-37}$$

$$L_{\text{CuS}} = c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{S}^{2-}} = \left(c_{\text{Cu}^{2+}} \right)^2 = 8 \cdot 10^{-37}$$

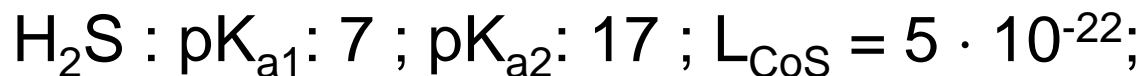
$$c_{\text{Cu}^{2+}} = \sqrt{8 \cdot 10^{-37}} = 9 \cdot 10^{-19}$$

$$N_{\text{Cu}^{2+}} = c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot V \cdot N_A$$

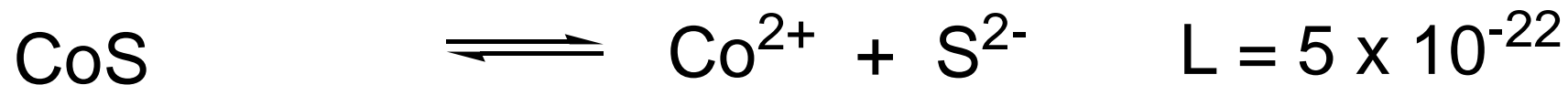
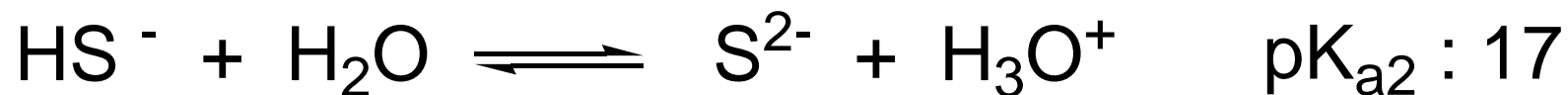
$$= 9 \cdot 10^{-19} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1 \text{ dm}^3 \cdot 6.0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 5.4 \cdot 10^5$$

Eine stark saure wässrige Lösung von CoCl_2 (pH 0) wird mit H_2S versetzt. Anschliessend wird eine Base zugetropft. Bei welchem pH-Wert beginnt die Fällung von Cobaltsulfid CoS aus einer Lösung, die in 100 ml 59 mg Co^{2+} enthält und bezüglich H_2S ($c = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gesättigt ist? Nehmen Sie an, dass alle Aktivitätskoeffizienten 1 betragen.



$$c_{\text{Co}^{2+}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$



Die Fällung beginnt, wenn das Löslichkeitsprodukt überschritten wird.

Die dafür notwendige Mindestkonzentration an Sulfid-Ionen berechnet sich folgendermassen:

$$\frac{(c_{\text{H}^+}^\bullet)^2 \cdot c_{\text{S}^{2-}}^\bullet}{c_{\text{H}_2\text{S}}^\bullet} = 10^{-24}$$

$$(c_{\text{H}^+}^\bullet)^2 \cdot c_{\text{S}^{2-}}^\bullet = 10^{-25}$$

$$\frac{(c_{\text{H}^+}^\bullet)^2 \cdot c_{\text{S}^{2-}}^\bullet}{0.1} = 10^{-24}$$

$$c_{\text{S}^{2-}}^\bullet = \frac{10^{-25}}{(c_{\text{H}^+}^\bullet)^2}$$

$$c_{\text{Co}^{2+}}^{\bullet} \cdot c_{\text{S}^{2-}}^{\bullet} = 5 \cdot 10^{-22} = L$$

$$c_{\text{Co}^{2+}}^{\bullet} \cdot \frac{10^{-25}}{(c_{\text{H}^{+}}^{\bullet})^2} = 5 \cdot 10^{-22}$$

$$c_{\text{Co}^{2+}}^{\bullet} = 5 \cdot 10^{-22} \cdot \frac{(c_{\text{H}^{+}}^{\bullet})^2}{10^{-25}}$$

$$c_{\text{Co}^{2+}}^{\bullet} = 5 \cdot 10^{-22} \cdot \frac{(c_{\text{H}^+}^{\bullet})^2}{10^{-25}}$$

$$\log c_{\text{Co}^{2+}}^{\bullet} = -21.3 + 25 - 2\text{pH}$$

$$\log c_{\text{Co}^{2+}}^{\bullet} = 3.7 - 2\text{pH}$$

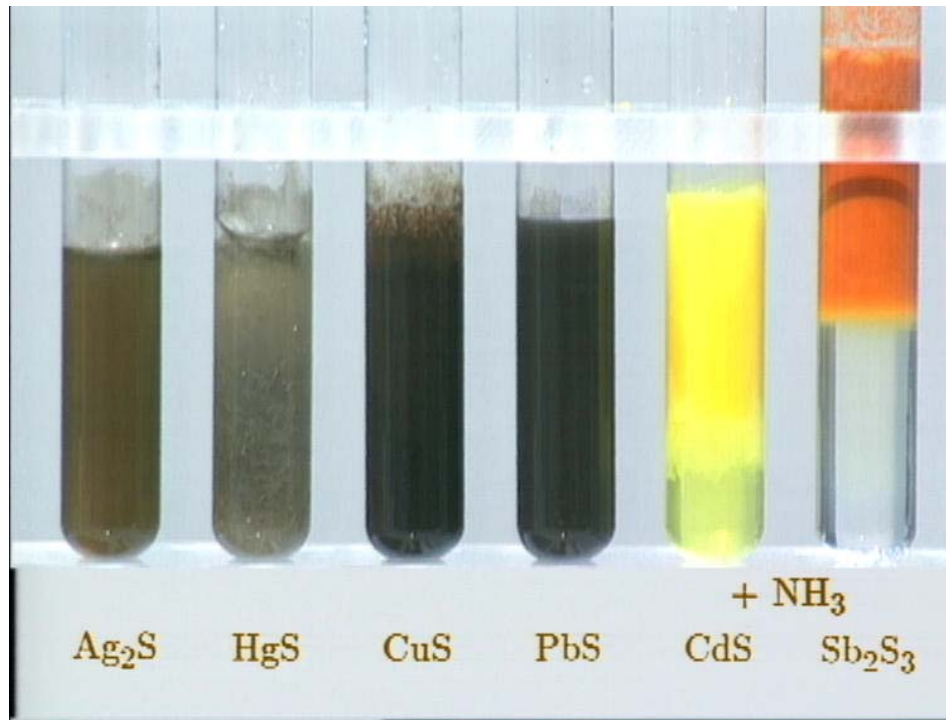
$$\log c_{\text{Co}^{2+}}^{\bullet} = 3.7 - 2\text{pH}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2}(\log c_{\text{Co}^{2+}}^{\bullet} - 3.7)$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2}(\log 10^{-2} - 3.7) \approx 2.8$$

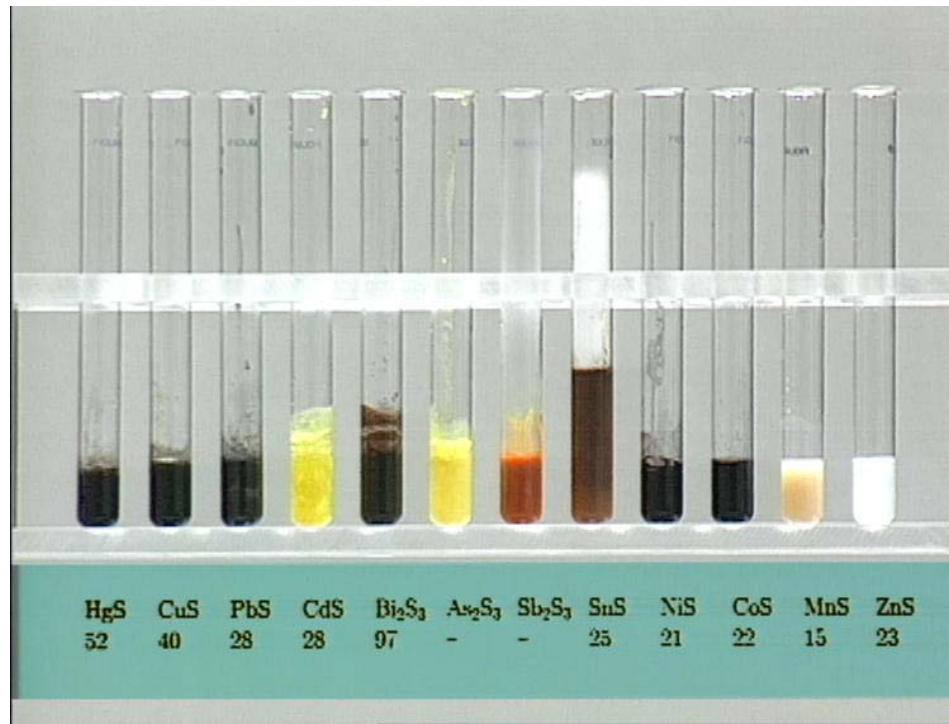
Die Fällung von Cobaltsulfid beginnt unter den gegebenen Bedingungen bei pH 2.8.

Sulfidniederschläge der H₂S-Gruppe



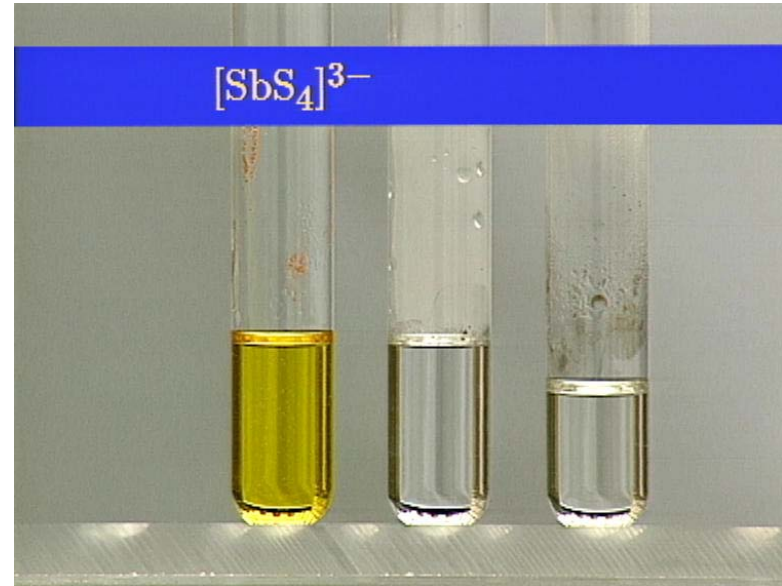
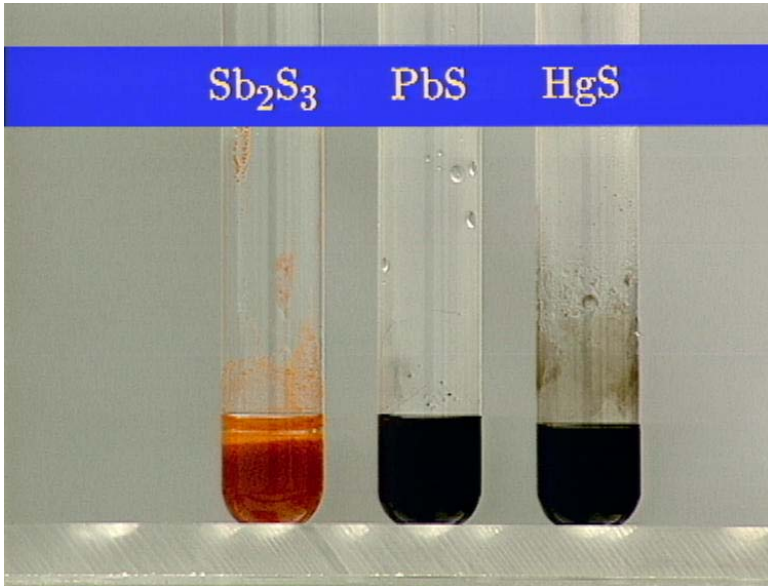
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=140>

Schwerlösliche Metallsulfide



<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=141>

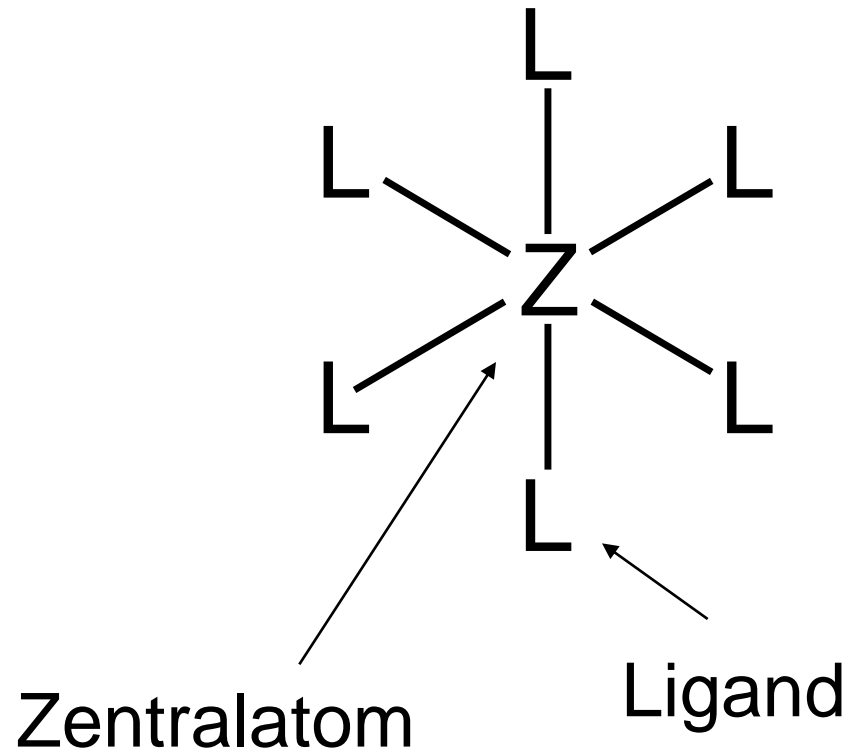
Auflösung von Sulfidniederschlägen



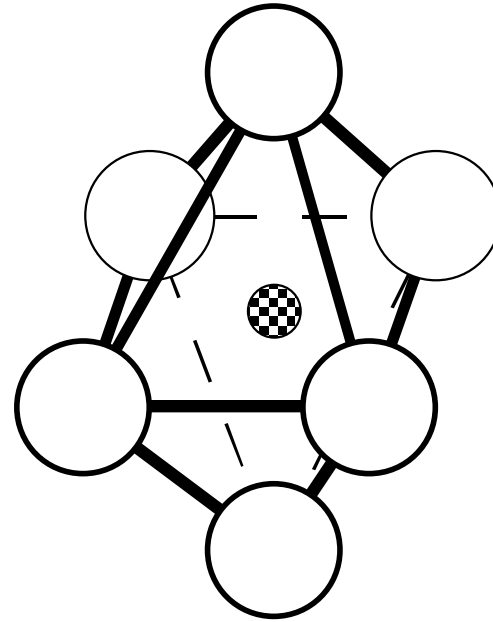
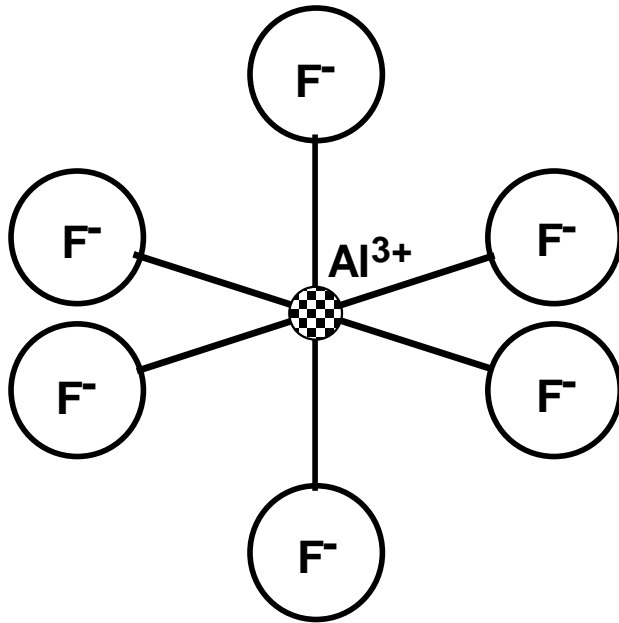
<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=153>

Komplexgleichgewichte

Komplex:

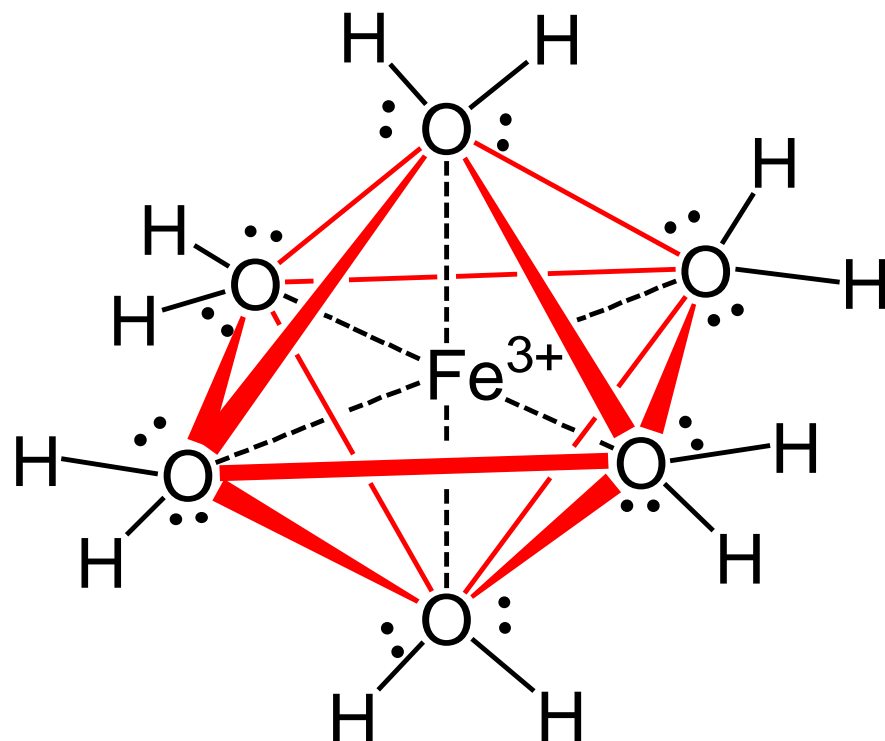
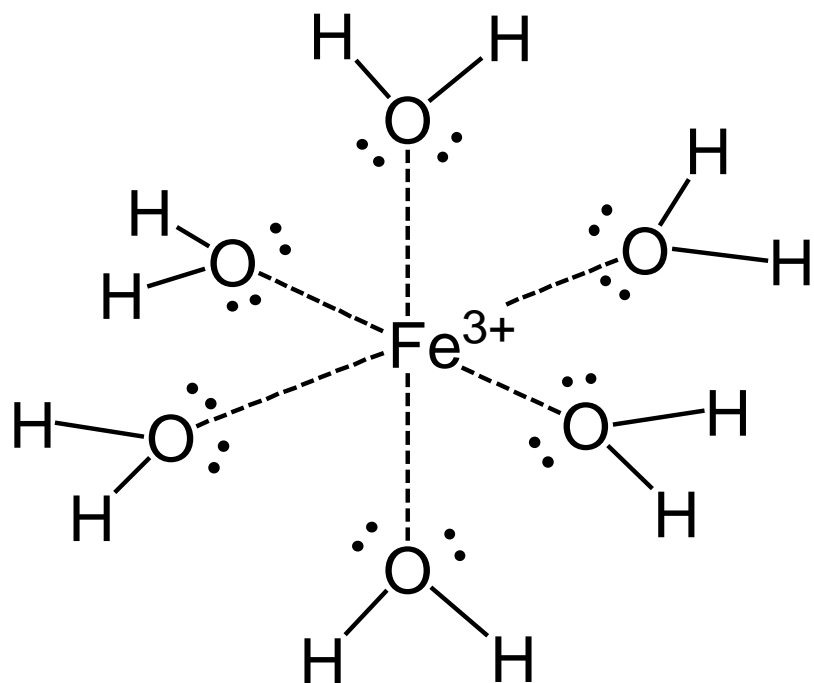
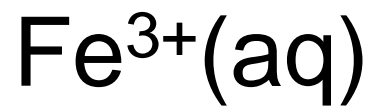


Kryolith, Natriumhexafluoroaluminat



Koordinationszahl (KZ): 6

Anordnung: oktaedrisch



Stabilitätskonstanten von Komplexen

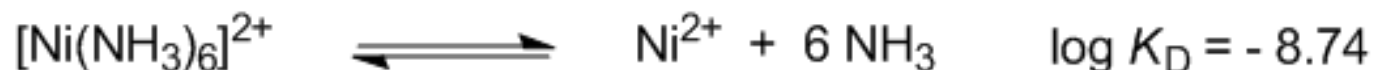


Stabilitäts- oder Komplexbildungskonstante:



$$K_K = \frac{c^\bullet [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{c^\bullet (\text{Ni}^{2+}) \cdot c^\bullet {}^6(\text{NH}_3)} = 10^{8.74} = 5.5 \cdot 10^8$$

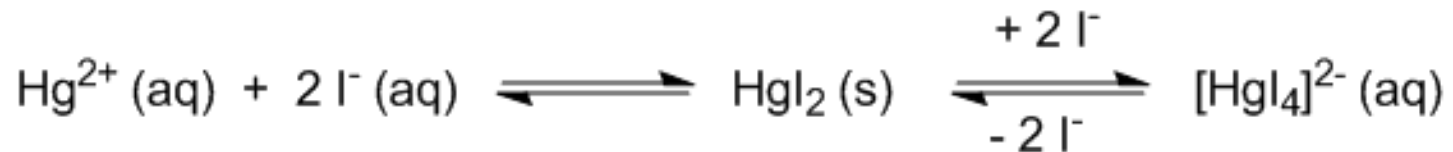
Komplexdissoziationskonstante:



$$K_D = \frac{c^\bullet (\text{Ni}^{2+}) \cdot c^\bullet {}^6(\text{NH}_3)}{c^\bullet [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = 10^{-8.74} = 1.8 \cdot 10^{-9}$$

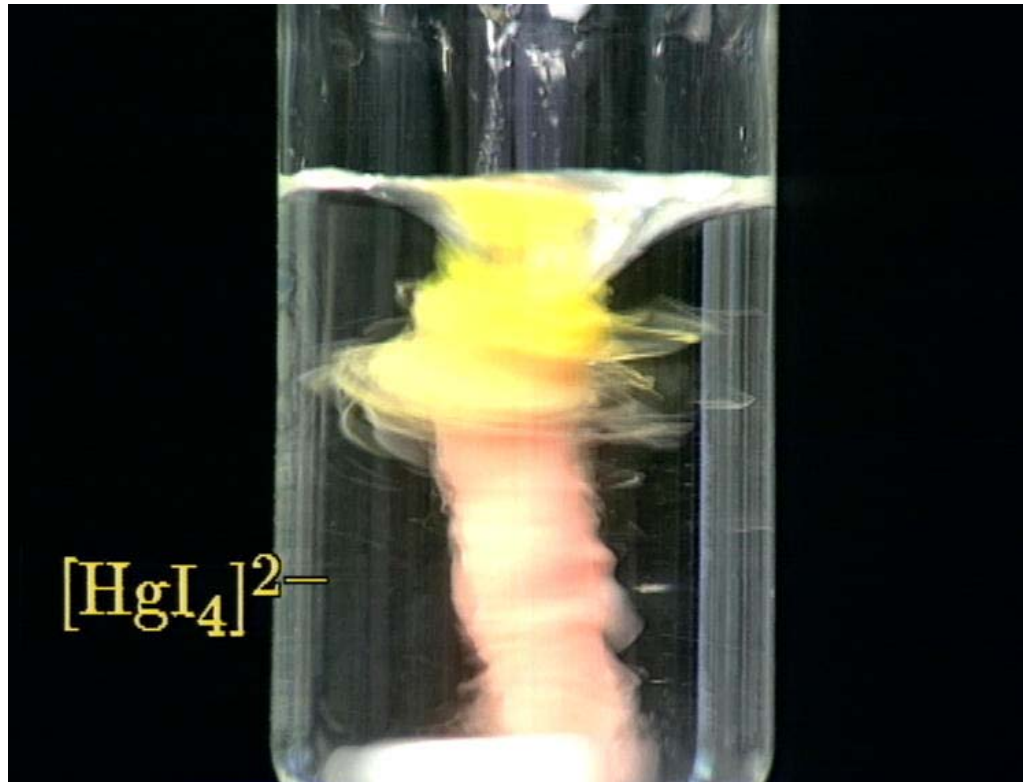
Kopplung von Fällungs- und Komplexbil dungsgleichgewichten

Beispiel: Fällung und Auflösung von Quecksilberiodid



$$K_K = \frac{c^{\bullet} [\text{HgI}_4]^{2-}}{c^{\bullet} (\text{Hg}^{2+}) \cdot c^{\bullet 4} (\text{I}^{-})} = 6.7 \cdot 10^{29}$$

Iodokomplexe des Quecksilbers

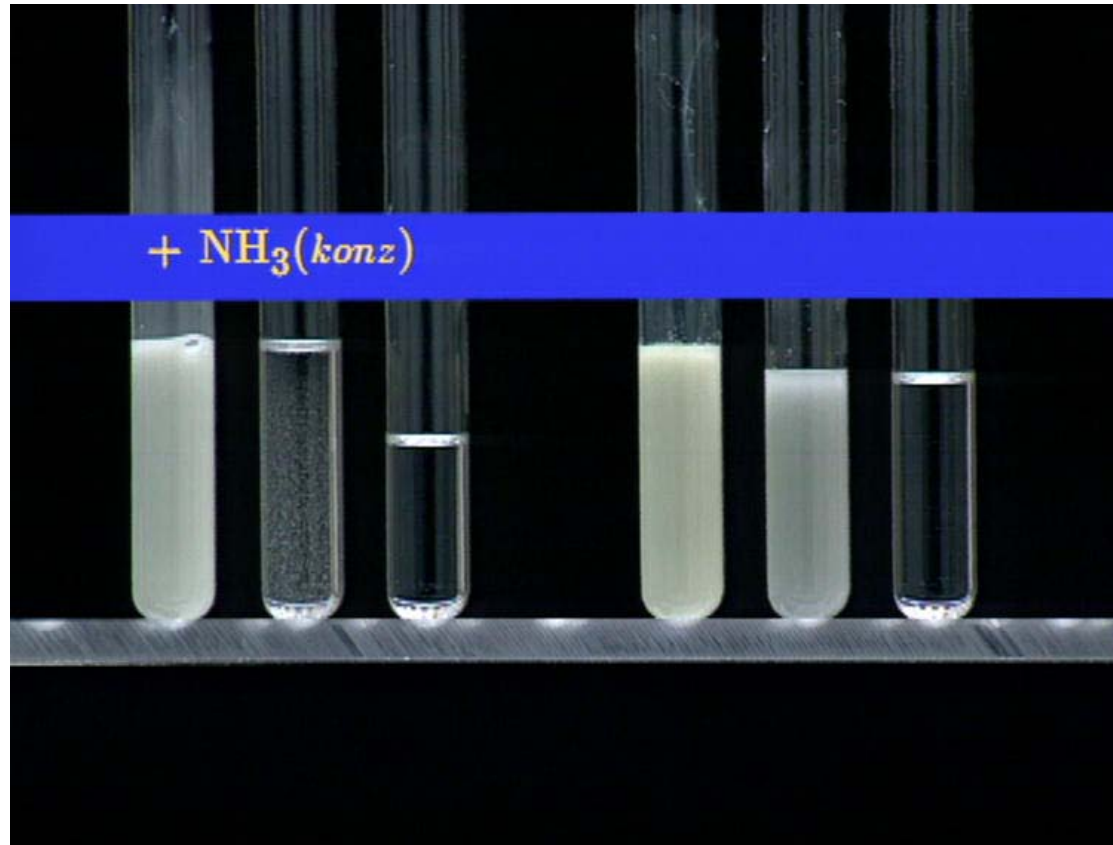


<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=170>

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$	weiss	$L = 1.1 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}$	hellgelb	$L = 4.0 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}$	gelb	$L = 1.0 \cdot 10^{-16}$

$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\frac{c^{\bullet} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{c^{\bullet} (\text{Ag}^+) \cdot c^{\bullet 2} (\text{NH}_3)} = 1.0 \cdot 10^7$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$\frac{c^{\bullet} [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{c^{\bullet} (\text{Ag}^+) \cdot c^{\bullet 2} (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = 3.1 \cdot 10^{13}$
$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$\frac{c^{\bullet} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{c^{\bullet} (\text{Ag}^+) \cdot c^{\bullet 2} (\text{CN}^-)} = 1.2 \cdot 10^{21}$

Fällung und Auflösung von Silberniederschlägen



<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=144>