

Die Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden und -hydroxiden

Von P. SCHINDLER*

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Inhaltsverzeichnis

1. Löslichkeit und Löslichkeitskonstanten
 - 1.1 Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Löslichkeitsgleichgewichte. Definition der Löslichkeitskonstanten
 - 1.2 Berechnung der Löslichkeit eines Metalloxides oder Hydroxides aus den Löslichkeitskonstanten
2. Grundlegende Anforderungen an das Experiment
3. Gleichgewichtseinstellung
 - 3.1 Thermodynamische Kriterien
 - 3.2 Kinetische Grundlagen
 - 3.2.1 Fällungsvorgänge
 - 3.2.1.1 System $\text{Zn}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$
 - 3.2.1.2 System $\text{Ti}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$
 - 3.2.1.3 System $\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}$
 - 3.2.2 Auflösungsvorgänge
 - 3.3 Praktische Durchführung
 - 3.3.1 Apparate
 - 3.3.1.1 Fällungsapparaturen
 - 3.3.1.2 Auflösungsapparaturen
 - 3.3.2 Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung
4. Untersuchung der festen Phase
5. Untersuchung der gesättigten Lösung
 - 5.1 Analytische Methoden
 - 5.2 Potentiometrische Methoden
 - 5.2.1 Allgemeines
 - 5.2.2 Wahl der Elektroden
 - 5.2.2.1 Elektroden, reversibel für Metallionen
 - 5.2.2.2 Elektroden, reversibel für Wasserstoffionen
 - 5.2.3 Aufbau der Ketten, Ermittlung der Diffusionspotentiale
 - 5.3 Konduktometrische Methoden
6. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten
 - 6.1 Nur eine Auflösungsreaktion
 - 6.1.1 Daten: $(\text{S}, [\text{H}^+])$ oder $(\text{S}, [\text{OH}^-])$
 - 6.1.2 Daten: $(\text{S}, [\text{H}^+], \Delta\text{H})$ oder $(\text{S}, [\text{OH}^-], \Delta(\text{OH}))$ oder $(\text{B}, \text{S}, [\text{H}^+], (\text{OH}) \Delta)$
 - 6.1.3 Daten: κ_w, κ_c, n, m
 - 6.2 Zwei simultane Auflösungsreaktionen
 - 6.2.1 Daten: $(\text{S}, [\text{H}^+], \Delta\text{H})$ oder $(\text{S}, [\text{OH}^-], \Delta(\text{OH}))$ oder $(\text{B}, \text{S}, [\text{H}^+], (\text{OH}) \Delta)$
 - 6.2.2 Daten: $(\text{S}, [\text{H}^+], \beta_{n_1 m_1}, \beta_{n_2 m_2})$ oder $(\text{B}, [\text{H}^+], (\text{OH}) \Delta, \beta_{n_1 m_1}, \beta_{n_2 m_2})$
 - 6.3 Drei und mehr simultane Auflösungsreaktionen
 - 6.3.1 Daten: $(\text{S}, [\text{H}^+], \Delta\text{H})$ oder $(\text{S}, [\text{OH}^-], \Delta(\text{OH}))$ oder $(\text{B}, \text{S}, [\text{H}^+], (\text{OH}) \Delta)$ usw.
 - 6.3.2 Daten: $[\text{Me}^{z+}], [\text{H}^+], \beta_{nm}$
 - 6.3.3 Daten: $\text{B}, (\text{OH}) \Delta, [\text{H}^+], \beta_{nm}$
 - 6.4 Ermittlung der thermodynamischen Konstanten
 - 6.5 Konsequenzen

7. Diskussion

- 7.1 Fehlergrenzen
- 7.2 Anwendungen von Löslichkeitsbestimmungen
 - 7.2.1 Relative Stabilität polymorpher Verbindungen
 - 7.2.2 Bestimmung der Freien Enthalpie von Grenzflächen fest-flüssig
 - 7.2.3 Ausblick

Einleitung

Die im Rahmen dieser Arbeit besprochenen Löslichkeitsgleichgewichte gehören zu der großen Klasse der heterogenen Ionengleichgewichte, die seit langer Zeit die Grundlage der anorganisch-analytischen Trennverfahren bilden. Die Kenntnis der Massenwirkungskonstanten solcher Gleichgewichte ist deshalb für die Analytik von einigem Interesse, so daß die Analytische Sektion der IUPAC seit einigen Jahren bestrebt ist, Sammlungen derartiger Gleichgewichtskonstanten herauszugeben^{1,2}. So erschien als Ergebnis intensiver Bemühungen unter dem Titel *Stability Constants*¹ eine unkritische Sammlung von Komplexbildungskonstanten, in welche zusätzlich die Löslichkeitskonstanten anorganischer Stoffe aufgenommen wurden. Die Zusammenstellung zeigt indessen, daß die für eine bestimmte Konstante angegebenen Werte oft ganz beträchtlich streuen. Die Streuung ist verhältnismäßig gering bei homogenen Gleichgewichten, um so größer ist die beobachtbare Diskrepanz bei heterogenen Gleichgewichten. Dies ist einestails auf Unzulänglichkeiten in der Versuchsmethodik zurückzuführen, insbesondere auch auf eine oft angetroffene Unsicherheit in der Interpretation experimenteller Aussagen. Zum andern Teil ergeben sich Schwierigkeiten aus der Tatsache, daß der zahlenmäßige Wert der Gleichgewichtskonstante in Systemen flüssig-fest sehr empfindlich von der Konstitution der festen Phase abhängig ist. Dabei kommen bei gegebener Kristallstruktur der Anwesenheit von Gitterdefekten und der Größe der spezifischen Oberfläche eine große Bedeutung zu. Mit dieser Feststellung ist be-

¹ J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH und L. G. SILLÉN, *Stability Constants of Metal-ion Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances*. Part I: *Organic Ligands*, The Chemical Society, London 1957. Part. II: *Inorganic Ligands*, The Chemical Society, London 1958.

² W. FEITKNECHT und P. SCHINDLER, *Solubility Constants of Metal Oxides, Metal Hydroxides and Metal Hydroxide Salts in Aqueous Solution*, *J. Pure & Appl. Chem.* 6 (1963) 130.

* Habilitationsschrift, Universität Bern (gekürzte Fassung).

reits angedeutet, daß Löslichkeitsmessungen u. U. einen wertvollen Beitrag zur Erforschung der Konstitution von Festkörpern leisten können.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich ausschließlich mit der Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden und -hydroxiden. Nach einer Diskussion der Versuchsführung soll vorab festgestellt werden, welche Aussage ein bestimmtes Experiment gestattet. Aus diesen Überlegungen ergeben sich dann die Möglichkeiten, eine bestimmte Löslichkeitskonstante eines interessierenden Stoffes zu ermitteln. In einem spätern Abschnitt soll der Einfluß der Konstitution der festen Phase auf die Gleichgewichtskonstante diskutiert werden.

Der Verfasser glaubt, daß einige Ergebnisse dieser Arbeit, obwohl sich diese nur mit einer speziellen Gruppe schwerlöslicher Stoffe befaßt, auch für die Untersuchung anderer heterogener Ionengleichgewichte eine gewisse Bedeutung haben können.

1. Löslichkeit und Löslichkeitskonstanten

Solange die Löslichkeit im wesentlichen als physikalisches Phänomen betrachtet wird, genügt es, ihre zahlenmäßige Charakterisierung durch Angabe der in einer bestimmten Menge Lösungsmittel enthaltenen Menge gelösten Stoffes vorzunehmen. Diese Betrachtungsweise hat sich bei leichtlöslichen Stoffen und in der präparativen Chemie erhalten.

Sobald man jedoch erkennt, daß jeder Auflösungs Vorgang eine chemische Reaktion darstellt und die Löslichkeit durch eine Anzahl von chemischen Gleichgewichten gegeben ist, sind derartige Angaben ungenügend oder zumindest nicht erschöpfend. Man wird danach trachten, die verschiedenen Gleichgewichtskonstanten – hier Löslichkeitskonstanten genannt – ausfindig zu machen.

Die Kenntnis der Löslichkeitskonstante bietet gegenüber der erstgenannten Angabe weitgehende Vorteile. Zunächst läßt sich mit diesen Konstanten nicht nur die unter bestimmten Versuchsbedingungen gemessene Löslichkeit wiedergeben, die Kenntnis der Konstanten gestattet es, darüber hinaus die Änderung der Löslichkeit bei gewissen Änderungen der Versuchsbedingungen (z. B. Zusatz gleichioniger und fremdioniger Verbindungen) quantitativ vorauszusagen.

Die Gültigkeit einer Löslichkeitskonstante in Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung ist ferner ein Beweis für die Richtigkeit des postulierten Gleichgewichts. In diesem Sinne gibt die Löslichkeitskonstante Aufschluß über die Auflösungsreaktion und über den Zustand des gelösten Stoffes im Lösungsmittel. Schließlich besteht zwischen der Löslichkeitskonstante K_s und der Freien Enthalpie des zugrundeliegenden Vorganges die Beziehung

$$\Delta G = -RT \ln K_s.$$

Aus den Löslichkeitskonstanten lassen sich demnach die Freien Bildungsenthalpien der am Gleichgewicht be-

teiligten Stoffe ermitteln. Diese Möglichkeit wurde bei der Berechnung der Freien Bildungsenthalpien zahlreicher Metalloxide und -hydroxide aus ihren Löslichkeitsprodukten ausgewertet.

1.1 Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Löslichkeitsgewichte. Definition der Löslichkeitskonstanten

Die in die Löslichkeitskonstanten eingehenden Größen können in Form von Aktivitäten $\{ \}$ oder Konzentrationen $[]$ (in Mol. Liter⁻¹) eingesetzt werden. Das Löslichkeitsprodukt eines Metallhydroxids $\text{Me}(\text{OH})_z$ kann demnach durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

$$\begin{aligned} {}^TKs_0 &= \{ \text{Me}^{z+} \} \{ \text{OH}^- \}^z \\ Ks_0 &= [\text{Me}^{z+}] [\text{OH}^-]^z \end{aligned}$$

TKs_0 wird als «thermodynamische», Ks_0 als «stöchiometrische» Löslichkeitskonstante bezeichnet³. In der älteren Literatur sind häufig auch «gemischte» Konstanten anzutreffen, die aus stöchiometrischen Konstanten erhalten werden, wenn man anstelle der Wasserstoffionen- oder Hydroxidionenkonzentration die entsprechenden Aktivitäten einsetzt.

Bis vor ungefähr zwanzig Jahren galten die meisten Bemühungen der Ermittlung thermodynamischer Konstanten. Seit den grundlegenden Arbeiten von N. BJERRUM, J. BJERRUM, I. LEDEN, G. SCHWARZENBACH, L. G. SILLÉN u. a. hat sich das Interesse vorwiegend den stöchiometrischen Konstanten zugewendet. In den folgenden Ausführungen sollen die Gründe für diese Entwicklung kurz angedeutet werden.

Alle Experimente, die zur Bestimmung einer Gleichgewichtskonstante nötig sind, müssen selbstverständlich in Lösungen endlicher Konzentration durchgeführt werden. Die Extrapolation auf die ideal verdünnte Lösung wird auf Grund einer Debye-Hückel-Gleichung vom Typ

$$\log f = \frac{-z_1 z_2 A \sqrt{J}}{1 + a_0 B \sqrt{J}} + C J$$

durchgeführt. A und B sind bei gegebener Temperatur und Dielektrizitätskonstante Konstanten. Die Größe a_0 , der «Ionendurchmesser» ist unbekannt. Angenäherte Werte für a_0 können aus kristallographischen Daten oder aus dem Bjerrumschen «kritischen Abstand» erhalten werden. Der empirische Faktor C trägt der Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante Rechnung. An der grundlegenden Korrektheit des Ansatzes besteht kein Zweifel. Die praktische Anwendung führt zu Unsicherheiten, die folgende Ursachen haben:

Die entscheidende Größe im Debye-Hückel-Ansatz ist die Ionenstärke J . Zu ihrer Berechnung werden die Konzentrationen aller in Lösung vorhandenen Ionen benö-

³ F. J. C. ROSOTTI und H. ROSOTTI, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York 1961.

tigt. Da aber die Existenz einer gewissen Ionensorte eben gerade durch die Konstanz des Massenwirkungsausdrucks bewiesen werden soll, bereitet die Berechnung von J grundsätzliche Schwierigkeiten.

Die resultierende thermodynamische Konstante ist ferner von der Wahl von a_0 und C abhängig. GÜNTELBURG⁴ hat gezeigt, daß sich die experimentellen Daten im Falle des Gleichgewichtes

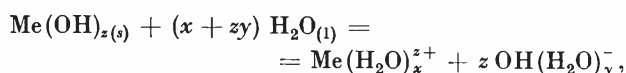


je nach den für a_0 und C eingesetzten Zahlen mit ${}^T K_1 = 0,03$ bis ${}^T K_1 = 0,10$ wiedergeben lassen.

Man kann aus diesen Überlegungen schließen, daß sich thermodynamische Konstanten bei den heutigen Kenntnissen über die Aktivitätskoeffizienten in Elektrolytmischungen oft nur ziemlich ungenau bestimmen lassen. Dies gilt vor allem für komplizierte Ionengleichgewichte, wie sie beim Studium von Löslichkeiten häufig angetroffen werden.

Man ist deshalb dazu übergegangen, solche Gleichgewichte in Gegenwart eines großen Überschusses an Inertsalz (z.B. NaClO_4 oder KNO_3) zu untersuchen. Eine hohe konstante Konzentration des Inertsalzes bewirkt, daß die Ionenstärke und damit auch die Aktivitätskoeffizienten sämtlicher Ionen auch bei Verschiebungen des interessierenden Gleichgewichtes konstant bleiben. Wenn ferner das reine Ionenmedium als Standard gewählt wird, so sind die analytisch und potentiometrisch bestimmten Konzentrationen äquivalent, was die Interpretation der Meßgrößen beträchtlich erleichtert. Stöchiometrische Konstanten, die unter diesen Bedingungen recht genau ermittelt werden können, sind thermodynamisch einwandfrei definiert. Ihr unbestreitbarer Nachteil liegt in der Beschränkung ihrer Gültigkeit auf das spezielle Ionenmedium. Man kann indessen (wie im Abschnitt 6.4 gezeigt wird) die stöchiometrischen Löslichkeitsprodukte der Oxide und Hydroxide mit Hilfe eines einfachen Kreisprozesses an die normale thermodynamische Skala angleichen, so daß wir uns im folgenden auf die Behandlung stöchiometrischer Konstanten beschränken können.

Die eingangs formulierten Löslichkeitsprodukte sind «reduzierte» Löslichkeitskonstanten⁵. Die Definition der «vollständigen» Löslichkeitskonstante nimmt Rücksicht auf das an der Auflösungsreaktion beteiligte Wasser. Erfolgt die Auflösung eines Hydroxids nach der Gleichung



so ist die «vollständige» Löslichkeitskonstante definiert durch die Gleichung

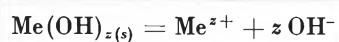
$$K_{s_0} = [\text{Me}^{z+}] [\text{OH}^-]^z [\text{H}_2\text{O}]^{-(x+zy)}.$$

⁴ E. GÜNTELBURG, Diss., Kopenhagen 1938.

⁵ S. LEWIN, *The Solubility Product Principle*, Pitman, London 1960.

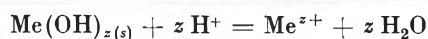
Da jedoch über die zahlenmäßigen Werte von x und y wenig Angaben vorliegen, trifft man üblicherweise die Annahme: $[\text{H}_2\text{O}] = 1$. Nach dieser Festlegung ist die Definition der Löslichkeitskonstante auch unabhängig davon, ob als Bodenkörper ein Hydroxid $\text{Me}(\text{OH})_z$, ein Oxid $\text{MeO}_{0,5z}$ oder ein Oxidhydroxid $\text{MeO}_{0,5n}(\text{OH})_{(z-n)}$ vorliegt.

1.1.1 Das feste Hydroxid im Gleichgewicht mit den Metallionen



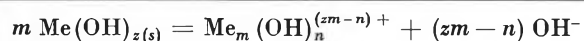
$$K_{s_0} = [\text{Me}^{z+}] [\text{OH}^-]^z. \quad (1.1)$$

Die Konstante K_{s_0} wird üblicherweise als «Löslichkeitsprodukt» bezeichnet.

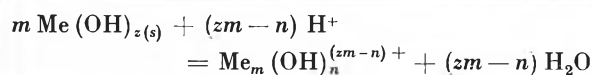


$${}^*K_{s_0} = [\text{Me}^{z+}] [\text{H}^+]^{-z}. \quad (1.2)$$

1.1.2 Das feste Hydroxid im Gleichgewicht mit Komplexen $\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}$



$$K_{s_{nm}} = [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] [\text{OH}^-]^{(zm-n)}. \quad (1.3)$$



$${}^*K_{s_{nm}} = [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] [\text{H}^+]^{(n-zm)}. \quad (1.4)$$

Je nach dem Vorzeichen von $(zm - n)$ können H^+ oder OH^- auf der rechten oder linken Seite der Gleichung stehen.

Durch Einführen der Konstanten

$$\beta_{nm} = [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] [\text{Me}^{z+}]^{-m} [\text{OH}^-]^{-n}, \quad (1.5)$$

$${}^*\beta_{nm} = [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] [\text{Me}^{z+}]^{-m} [\text{H}^+]^n, \quad (1.6)$$

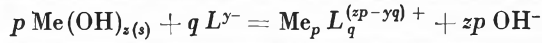
$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad (1.7)$$

in die Gleichungen (1.3) und (1.4) erhält man die Beziehungen

$$K_{s_{nm}} = \beta_{nm} \cdot K_{s_0}^m = \beta_{nm} \cdot {}^*K_{s_0}^m \cdot K_w^{zm} \\ = {}^*\beta_{nm} \cdot {}^*K_{s_0}^m \cdot K_w^{(zm-n)} = {}^*\beta_{nm} \cdot K_{s_0}^m \cdot K_w^{-n}, \quad (1.8)$$

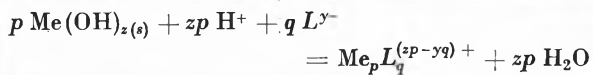
$$\begin{aligned} {}^*K_{s_{nm}} &= {}^*\beta_{nm} \cdot {}^*K_{s_0}^m = {}^*\beta_{nm} \cdot K_{s_0}^m \cdot K_w^{-zm} \\ &= \beta_{nm} \cdot K_{s_0}^m \cdot K_w^{(n-zm)} = \beta_{nm} \cdot {}^*K_{s_0}^m \cdot K_w^n. \end{aligned} \quad (1.9)$$

1.1.3 Das feste Hydroxid im Gleichgewicht mit Komplexen $\text{Me}_p \text{L}_q^{(zp-yq)+}$



$$(\text{L}^{y-} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ usw.})$$

$$K_{s'_{qp}} = [\text{Me}_p \text{L}_q^{(zp-yq)+}] [\text{OH}^-]^{zp} [\text{L}^{y-}]^{-q}. \quad (1.10)$$



$${}^*K_{s'_{qp}} = [\text{Me}_p \text{L}_q^{(zp-yq)+}] [\text{H}^+]^{-zp} [\text{L}^{y-}]^{-q}. \quad (1.11)$$

Durch Einführen von

$$\beta'_{qp} = [\text{Me}_p \text{L}_q^{(zp-yq)+}] [\text{Me}^{z+}]^{-p} [\text{L}^{y-}]^{-q} \quad (1.12)$$

in die Gleichung (1.10) und (1.11) folgt

$$K_{s'_{qp}} = \beta'_{qp} \cdot K_{s_0}^p = \beta'_{qp} \cdot {}^*K_{s_0}^p \cdot K_w^{zp}, \quad (1.13)$$

$${}^*K_{s'_{qp}} = \beta'_{qp} \cdot {}^*K_{s_0}^p = \beta'_{qp} \cdot K_{s_0}^p \cdot K_w^{-zp}. \quad (1.14)$$

1.2 Berechnung der Löslichkeit eines Metalloxides oder -hydroxides aus den Löslichkeitskonstanten

Die analytisch erfaßbare Löslichkeit S eines Metalloxides oder -hydroxides ist definiert durch die Gleichung

$$\begin{aligned} S = [\text{Me}^{z+}] + \sum_1^m \sum_1^n m [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] \\ + \sum_1^p \sum_1^q p [\text{Me}_p \text{L}_q^{(zp-yq)+}], \end{aligned} \quad (1.15)$$

wobei die Möglichkeit der Existenz gemischter Komplexe $\text{Me}_m(\text{OH})_n \text{L}_q^{(zm-n-yq)+}$ einfachheitshalber vernachlässigt wird.

Unter Berücksichtigung von (1.3), (1.4), (1.10) und (1.11) ergibt sich

$$\begin{aligned} S = K_{s_0} [\text{OH}^-]^{-z} + \sum_1^m \sum_1^n m \cdot K_{s_{nm}} [\text{OH}^-]^{(n-zm)} \\ + \sum_1^p \sum_1^q p \cdot K_{s'_{qp}} [\text{OH}^-]^{-zp} [\text{L}^{y-}]^q, \end{aligned} \quad (1.16)$$

$$\begin{aligned} S = {}^*K_{s_0} [\text{H}^+]^z + \sum_1^m \sum_1^n m \cdot {}^*K_{s_{nm}} [\text{H}^+]^{(zm-n)} \\ + \sum_1^p \sum_1^q p \cdot {}^*K_{s'_{qp}} [\text{H}^+]^{zp} [\text{L}^{y-}]^q. \end{aligned} \quad (1.17)$$

2. Grundlegende Anforderungen an das Experiment

Bei der experimentellen Bestimmung einer Löslichkeitskonstante müssen folgende grundlegende Forderungen erfüllt werden ⁶:

1. Die beiden Phasen, Festkörper und Lösung müssen im Gleichgewicht stehen.
2. Die beiden im Gleichgewicht stehenden Phasen müssen eingehend untersucht werden. Dabei sollen sowohl die in die Massenwirkungskonstante eingehenden Größen mit hinreichender Genauigkeit bestimmt, als auch die Bodenkörper möglichst eingehend charakterisiert werden.
3. Es ist zu zeigen, daß der Wert der Gleichgewichtskonstante in einem möglichst großen Bereich konstant und unabhängig von der Konzentration der an der Reaktion teilnehmenden Ionen und Metallionenkomplexe ist.

3. Gleichgewichtseinstellung

3.1 Thermodynamische Kriterien

Ein System ist im Gleichgewicht, wenn es nach jeder vorübergehenden Störung, hervorgerufen durch eine temporäre Veränderung der äußeren Bedingungen, mehr oder weniger rasch wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Diese Definition ergibt unmittelbar verschiedene Möglichkeiten, um den Nachweis zu erbringen, daß sich das untersuchte System tatsächlich im Gleichgewicht befindet. Temporäre Veränderungen der äußeren Bedingungen werden bei den hier besprochenen Systemen etwa durch Zusatz kleiner Mengen einer Säure oder Base oder durch vorübergehende Temperaturänderungen erzielt.

Viele der hier zu besprechenden Gleichgewichte sind metastabil, indem sich unter den festen Phasen instabile Modifikationen und zusätzlich mehr oder weniger aktive Formen einer bestimmten Modifikation befinden. Der Grad der Instabilität solcher Systeme kann durchaus verschieden sein, indem der Übergang in eine stabilere Modifikation oder in einen weniger aktiven Zustand verschieden stark gehemmt ist. Dementsprechend ist auch der Grad der vom metastabilen System gerade noch ertragbaren Störung von Fall zu Fall verschieden. So kann eine Aufschlammung von $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ vorübergehend auf eine höhere Temperatur gebracht werden, ohne daß eine Entwässerung zum stabilen ZnO erfolgt, während amorphes Eisen (III) hydroxid bei derselben Einwirkung in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ übergeht.

⁶ P. SCHINDLER, *Chimia* 11 (1957) 164.

Bei labilen Systemen ist also die Möglichkeit der Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung häufig sehr begrenzt und in vielen Fällen überhaupt ausgeschlossen. Wir werden diesen Nachweis für Gleichgewicht auch ohne direkte Prüfung immer dann als erbracht erachten, wenn der Wert der Gleichgewichtskonstante innerhalb der Fehlergrenzen reproduzierbar ist. Diese Annahme läßt sich damit rechtfertigen, daß sich in diesen Fällen der experimentelle Befund durch den Formalismus der Thermodynamik wiedergeben läßt, was für unsere Zwecke durchaus ausreichend und befriedigend erscheint.

3.2 Kinetische Grundlagen

Wie im vorgehenden Abschnitt erwähnt, wird das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung dadurch angestrebt, daß durch pH- oder Temperaturvariation entweder ein Teil der Metallsalzlösung gefällt oder ein Teil der festen Phase aufgelöst wird. Um die Methodik der Gleichgewichtseinstellung zu erörtern, muß deshalb kurz auf die Kinetik der Fällungs- und Auflösungsreaktion eingegangen werden.

3.2.1 Fällungsvorgänge

Um Mißverständnisse zu vermeiden, soll zunächst der Begriff des Fällungsvorganges genauer umschrieben werden. Der Vorgang beginnt mit der Zugabe des Fällungsreagens und ist dann beendet, wenn die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Ionen nachgewiesenermaßen konstant bleiben. Damit umfaßt der Fällungsvorgang nicht nur die Bildung des primären Fällungsproduktes; vielmehr werden alle anschließenden Alterungsvorgänge eingeschlossen. Der stationäre Zustand muß indes nicht unbedingt mit dem thermodynamisch stabilsten Zustand identisch sein. Oft sind metastabile Gleichgewichte während einer sehr langen Beobachtungszeit invariant.

Die Kinetik der Bildung fester Phasen ist trotz zahlreicher experimenteller und theoretischer Bemühungen bisher nur in wenigen einfachen Systemen aufgeklärt worden. Ausgehend von den qualitativen Deutungsversuchen von W. OSTWALD, F. HABER u. a., haben vorab VOLMER⁷ und BECKER und DÖRING⁸ die theoretischen Grundlagen gefördert. Ihre Anwendbarkeit auf kondensierte Systeme wurde neuerdings von KAHLWEIT⁹ geprüft. Eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung von Theorie und Experiment im Fall der Bildung schwerlöslicher Niederschläge aus wässrigen Systemen wurde bisher nur an günstigen Beispielen, wie BaSO_4 , AgCl oder KClO_4 , festgestellt. Über die Kinetik der Fällung von Oxiden und Hydroxiden fehlen zurzeit genaue Messungen. Die Schwierigkeiten, die bei diesen und

ähnlichen Systemen auftreten, liegen darin, daß durch die Variation der Fällungsbedingungen nicht nur der zeitliche Gang der Konzentrationsänderung, sondern meist auch die Konstitution des gebildeten Bodenkörpers entscheidend beeinflusst wird (Auflösungsreaktionen bereiten in dieser Hinsicht keine Schwierigkeiten).

Die Fällungsvorgänge werden insbesondere durch folgende Faktoren beeinflusst:

- a) Systembedingte Faktoren:
 - Keimbildungsgeschwindigkeit, kritische Übersättigung,
 - Kristallwachstumsgeschwindigkeit,
 - Auftreten verschiedener, röntgenographisch unterscheidbarer Modifikationen,
 - Bildung fehlgeordneter Bodenkörper.
- b) Fällungsbedingung:
 - Durch die Dosierung des Fällungsmittels erzeugte Übersättigung,
 - Fällungstemperatur,
 - Rührung. Dabei denken wir nicht in erster Linie an die Rührgeschwindigkeit bei der Reagenszugabe. Auch der Alterungsvorgang kann unter Umständen von der mechanischen Bearbeitung abhängig sein. So wandelt sich eine Fällung von amorphem Zinkhydroxid unter Zinknitratlösung beim ruhigen Stehen in ZnO , unter Rühren aber in $\beta_1\text{-Zn(OH)}_2$ um¹⁰.
 - Anwesenheit von Fremdionen.

Auf welche Weise sich die genannten Faktoren im konkreten Fall auswirken, soll an einigen Beispielen diskutiert werden. Dabei interessiert vorab ihr Einfluß auf den zeitlichen Gang der Löslichkeitskonstante.

3.2.1.1 System $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$

Im System $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ treten folgende feste Phasen auf^{10, 11}: amorphes Zn(OH)_2 , $\alpha\text{-Zn(OH)}_2$, $\beta_1\text{-Zn(OH)}_2$, $\beta_2\text{-Zn(OH)}_2$, $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$, $\delta\text{-Zn(OH)}_2$, $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ und ZnO (stabil). Die Tendenz zur Bildung übersättigter Lösungen ist beim amorphen Zn(OH)_2 am geringsten. Beim Zufügen von Lauge bildet sich deshalb zunächst der amorphe Bodenkörper, der sich mit der überstehenden Lösung rasch ins Gleichgewicht setzt. Die Lösung ist nun übersättigt in bezug auf sämtliche kristallinen Phasen. In Gegenwart von ClO_4^- -Ionen bilden sich in annähernd neutralen Lösungen (pH 7 bis 8) zunächst Keime von $\beta_1\text{-Zn(OH)}_2$ und $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit der beiden Modifikationen ist von der gleichen Größenordnung. Das primäre Fällungsprodukt wandelt sich deshalb im Verlauf von 10 bis 30 Minuten in ein Gemenge von $\beta_1\text{-Zn(OH)}_2$ und $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ um. Nur sehr langsam erfolgt die vollstän-

⁷ M. VOLMER, *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden und Leipzig 1939.

⁸ R. BECKER und W. DÖRING, *Ann. Physik* 24 (1935) 719.

⁹ M. KAHLWEIT, *Z. physik. Chem. NF* 25 (1960) 1.

¹⁰ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 13 (1930) 314.

¹¹ W. FEITKNECHT, *ibid.* 32 (1949) 2294.

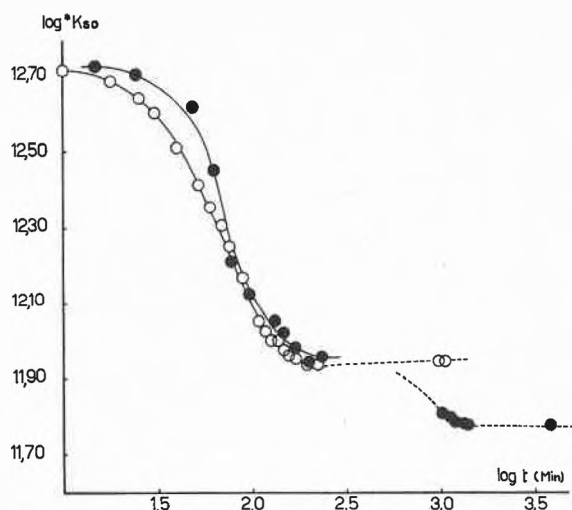


Abb. 1. Fällern von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ - NaClO_4 -Lösungen (25°C , $J = 0,2$) mit NaOH : zeitliche Änderung der Löslichkeitskonstante. Röntgenographische Untersuchungen:

Ansatz 1 (offene Kreise): $\log t = 1,0$: am. $\text{Zn}(\text{OH})_2$, wenig β_1 - und ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\log t = 1,5$: β_1 - und ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\log t = 2,0$: β_1 - und ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Ansatz 2 (gefüllte Kreise): $\log t = 1,0$ am. $\text{Zn}(\text{OH})_2$, wenig β_1 - und ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\log t = 2,2$: β_1 - und ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\log t = 3,5$: ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und Spur von ZnO

dige Umwandlung des leichter löslichen β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in das schwerer lösliche ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ¹².

Der Verlauf der Alterung kann am zeitlichen Gang der Löslichkeitskonstante $*K_{s0}$ verfolgt werden (Abb. 1). $\log *K_{s0}$ bleibt anfänglich konstant. Während dieser Zeit wandelt sich der amorphe Bodenkörper über die Lösung in β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ um. Nach Verschwinden des amorphen Produktes sinkt $\log *K_{s0}$, zunächst rasch, dann, mit abnehmender Übersättigung langsamer, bis auf den Wert von β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Nach Beendigung der Umwandlung β_1 - $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \epsilon$ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sinkt $\log *K_{s0}$ weiter bis auf den Wert von ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

¹² P. SCHINDLER, H. ALTHAUS und W. FEITKNECHT, *ibid.* 46 (1963).

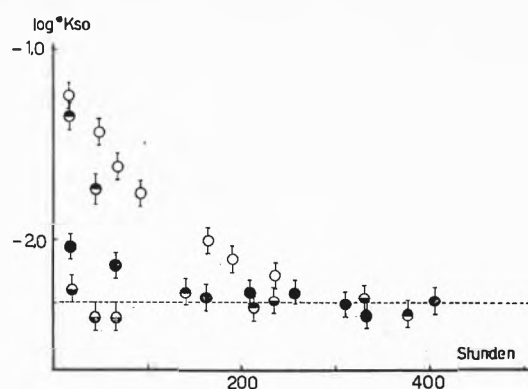


Abb. 2. Fällern von $\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3$ - NaClO_4 -Lösungen (25°C , $J = 3,0$) mit NaHCO_3 : zeitliche Änderung der Löslichkeitskonstante

○ ○ : Ausscheidungen aus schwach übersättigten Lösungen
● ● : Ausscheidungen aus stark übersättigten Lösungen
--- entspricht dem Gleichgewicht mit $\log *K_{s0} = -2,34$

3.2.1.2 System Tl^{3+} - H_2O

Als Bodenkörper tritt nur Tl_2O_3 auf¹³. Charakteristisch für dieses System ist die Tatsache, daß die Keimbildung stark gehemmt ist. Ferner kann man beobachten, daß die Keime zwar rasch auswachsen, aber nur eine gewisse Maximalgröße erreichen, so daß unabhängig von den Fällungsbedingungen nur sehr feinteilige Präparate erhalten werden.

So kann beim Fällern von $\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3$ - NaClO_4 -Lösungen ($J = 3,000$) mit NaHCO_3 bei tropfenweiser Zugabe des Fällungsreagens unter starker Rührung ein hoher Übersättigungsgrad erreicht werden. Aus diesen stark übersättigten Systemen fällt die feste Phase nach der Keimbildung sehr rasch aus und der Gleichgewichtszustand wird bald erreicht. Aus schwach übersättigten Lösungen erfolgt die Ausscheidung sehr viel langsamer, und der stationäre Zustand wird erst nach Wochen erreicht. Dementsprechend ist der zeitliche Gang der Löslichkeitskonstante im Unterschied zum vorigen Beispiel stark von den Fällungsbedingungen abhängig (Abb. 2).

¹³ P. SCHINDLER, *ibid.* 41 (1958) 527.

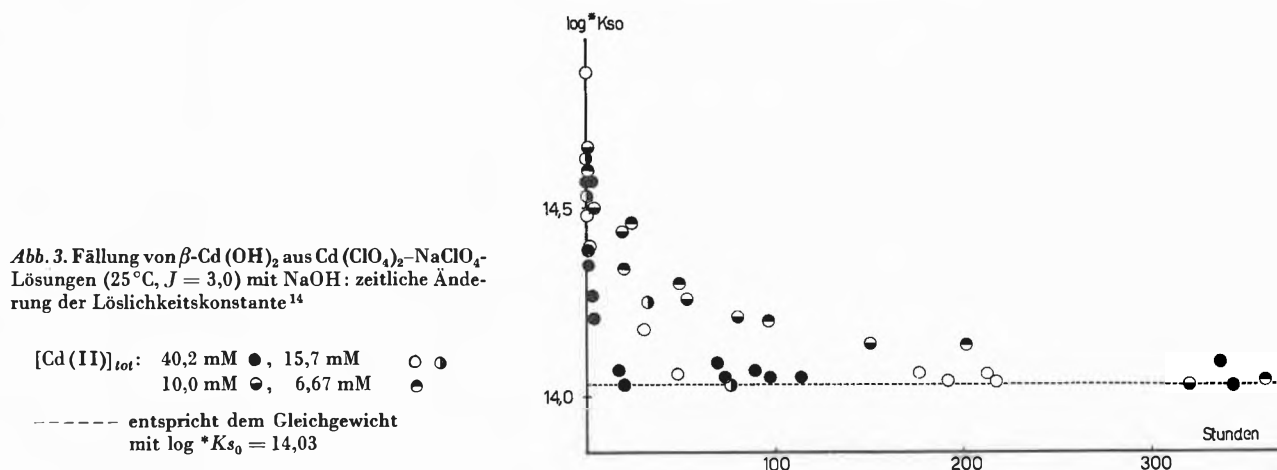


Abb. 3. Fällern von β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ aus $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ - NaClO_4 -Lösungen (25°C , $J = 3,0$) mit NaOH : zeitliche Änderung der Löslichkeitskonstante¹⁴

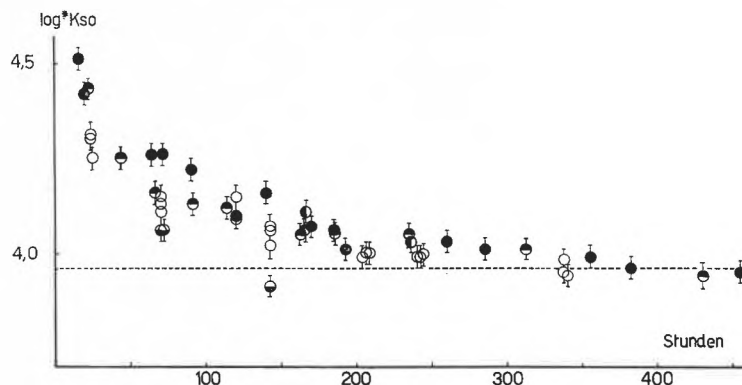
$[\text{Cd}(\text{II})]_{\text{tot}}$: 40,2 mM ●, 15,7 mM ○
10,0 mM ●, 6,67 mM ○

--- entspricht dem Gleichgewicht mit $\log *K_{s0} = 14,03$

Abb. 4. Fällern von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ - NaClO_4 -Lösungen (25°C , $J = 3,0$) mit NaHCO_3 : zeitliche Änderung der Löslichkeitskonstante¹⁸

$[\text{Fe}(\text{III})]_{\text{tot}}$: $\bullet$ 100 mM, $\circ$ 25 mM, $\odot$ 10 mM,
 Φ 5 mM, $\bullet$ 1 mM.

----- entspricht dem Gleichgewicht
 mit $\log^* K_{s0} = 3,96$



Ähnliche Verhältnisse werden im System $\text{Cd}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ angetroffen¹⁴. Hier bildet sich bei Zusatz von Lauge $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ (sofern nicht die anwesenden Anionen die Bildung von Hydroxidsalzen begünstigen). Die Ausscheidungsgeschwindigkeit ist wiederum durch die vorgegebene Übersättigung (die in diesem Fall eine Funktion der gewählten Cadmiumkonzentration ist) bedingt (Abb. 3).

3.2.1.3 System $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$

Beim Fällern von $\text{Fe}(\text{III})$ salzlösungen mit Base entstehen je nach Versuchsbedingungen amorphes Hydroxid (aktive und inaktive Form), $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ oder $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁵. In Gegenwart von Cl^- bildet sich $\beta\text{-FeOOH}$ ¹⁶.

Da die Löslichkeit der amorphen Bodenkörper beträchtlich größer ist als die der kristallinen Phasen müssen zwei Fälle unterschieden werden:

- Aus stark sauren Lösungen, in denen das Löslichkeitsprodukt des amorphen Hydroxids nicht überschritten wird, die aber in bezug auf die kristallinen Phasen übersättigt sind, scheidet sich langsam $\alpha\text{-FeOOH}$, u. U. auch $\gamma\text{-FeOOH}$ aus. Die Ausscheidung kommt aber nach einigen Wochen praktisch zum Stillstand, ohne daß der Gleichgewichtszustand nur annähernd erreicht wird.
- Durch sorgfältige Zugabe von NaHCO_3 erhält man Lösungen, die auch in bezug auf aktives amorphes Hydroxid übersättigt sind^{17, 18}. Aus ihnen bildet sich, je nach dem Grad der vorgegebenen Übersättigung mehr oder weniger rasch aktives amorphes Hydroxid. Parallel zu dieser Ausscheidung erfolgt eine Alterung zu einer inaktiven, ebenfalls amorphen Form. (Zusätzlich bilden sich, je nach dem pH der Lösung und der Konzentration von Fremdionen auch $\alpha\text{-FeOOH}$, eventuell $\gamma\text{-FeOOH}$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.) Eine

Darstellung der Zeitabhängigkeit der Löslichkeitskonstante (Abb. 4) zeigt deutlich die beiden Effekte: Die anfängliche Streuung und spätere Konvergenz der Werte weist auf die unterschiedliche Ausscheidungsgeschwindigkeit hin. Die Tatsache, daß die Löslichkeitskonstante auch nach rascher Ausscheidung noch ändert, läßt sich durch den erwähnten Alterungsvorgang am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (aktiv) $\rightarrow$ am. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (inaktiv) erklären.

3.2.2 Auflösungsvorgänge

Die Auflösung von Oxiden und Hydroxiden erfolgt mit recht unterschiedlicher Geschwindigkeit. Sie ist im allgemeinen durch zwei Prozesse bestimmt¹⁹,

- den Austritt der Gitterbausteine in die flüssige Phase,
- den Transport der Ionen zur gleichmäßigen Verteilung in der Lösung.

Demnach kann die Auflösungsgeschwindigkeit entweder durch die Diffusionsgeschwindigkeit oder durch die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion gegeben sein, wobei die Gitterform des Festkörpers, der Solvationszustand der Ionen und die Anwesenheit grenzflächenaktiver Stoffe entscheidenden Einfluß haben. Obwohl bisher über die Auflösungsmechanismen bei Oxiden und Hydroxiden wenig bekannt ist, muß man annehmen, daß in vielen Fällen die Phasengrenzreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

In der Regel sind Löslichkeit und Auflösungsgeschwindigkeit keineswegs proportional. So werden Aluminiumoxide und Eisen(III)oxide von verdünnter Perchlorsäure kaum merklich angegriffen, während sich das schwerer lösliche Thallium(III)oxid rasch auflöst. Eine Proportionalität ergibt sich nur beim Vergleich der Auflösungsgeschwindigkeiten von Bodenkörpern gleicher Zusammensetzung und Struktur, wo sich die leichterlöslichen, aktiven Formen infolge von Gitterstörungen und dank der größeren spezifischen Oberfläche rascher umsetzen als die inaktive Form.

¹⁴ P. SCHINDLER, *ibid.* 42 (1959) 2736.

¹⁵ W. FEITKNECHT und W. MICHAELIS, *ibid.* 45 (1962) 212.

¹⁶ H. B. WEISER und W. O. MILLIGAN, *J. Physic. Chem.* 39 (1935) 25.

¹⁷ B. O. A. HEDSTRÖM, *Ark. Kemi* 6 (1953) 1.

¹⁸ G. BIEDERMANN und P. SCHINDLER, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 731.

¹⁹ z. B. W. FEITKNECHT, *Über topochemische Umsetzungen fester Stoffe mit Flüssigkeiten*, Berlin 1930.

Beim Auflösen von Oxiden und Hydroxiden beobachtet man oft Übersättigungserscheinungen, deren Ursachen noch wenig geklärt sind. So wurde schon früh festgestellt, daß frisch bereitete Suspensionen Ag_2O eine abnormal große Leitfähigkeit zeigen^{20, 21}. Die Übersättigung wird besonders deutlich, wenn der Auflösungsvorgang durch intensives Rühren oder Rollen beschleunigt wird. Die unliebsamen Erscheinungen sind möglicherweise auf Verunreinigungen oder aktive Stellen an der Oberfläche der festen Phase zurückzuführen. Es muß aber auch in Betracht gezogen werden, daß die untersuchten Bodenkörper meist nicht monodispers sind, so daß die erhöhte Löslichkeit auf die Anwesenheit kleinster Teilchen zurückzuführen ist, deren Zahl bei Umsatz mit dem Lösungsmittel allmählich abnimmt (Ostwaldsche Reifung), sofern nicht durch die Rührung eine fortwährende mechanische Zerkleinerung bewirkt wird.

3.3 Praktische Durchführung

Zur Herstellung der gesättigten Lösung stehen, wie erwähnt, zwei Verfahren zur Verfügung:

- a) Die Metallsalzlösung wird durch Zugabe einer geeigneten Base (NaOH , NaHCO_3 u. a.) teilweise gefällt.
- b) Der Bodenkörper wird durch Zusatz einer geeigneten Säure (z. B. HClO_4 oder HNO_3) teilweise aufgelöst.

Es versteht sich von selbst, daß die Löslichkeit rasch alternder Niederschläge nach Methode (a) untersucht wird. Wenn der interessierende Bodenkörper nicht durch einen einfachen Fällungsvorgang erhalten werden kann, muß notwendigerweise nach (b) verfahren werden.

3.3.1 Apparate

3.3.1.1 Fällungsapparaturen

Wenn sich die Fällung mit der überstehenden Lösung rasch ins Gleichgewicht setzt, verwendet man meist einfache Titriergefäße mit Öffnungen zum Einführen von Meß- und Referenzelektrode, Büretten und Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr.

Die vorgelegte Metallsalzlösung wird unter Einleiten von Stickstoff als Schutzgas in die Vorlage gegeben und mit der geeigneten Laugenmenge gefällt. Die Gleichgewichtseinstellung wird durch laufende pH-Messung verfolgt. Es empfiehlt sich nicht, die gleiche Metallsalzlösung nacheinander mit verschiedenen Portionen des Fällungsmittels zu versetzen («kontinuierliche» Titration), weil durch die unterschiedliche Alterungszeit uneinheitliche Bodenkörper erhalten werden. Die von FEITKNECHT²² vorgeschlagene «punktweise» Titration ist in den meisten Fällen vorzuziehen.

²⁰ G. S. WHITBY, *Z. anorg. Chem.* 67 (1910) 107.

²¹ E. LAUE, *ibid.* 165 (1927) 305.

²² W. FEITKNECHT, K. MICHEL und H. W. BUSER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 119.

Falls die Gleichgewichtseinstellung längere Zeit in Anspruch nimmt, werden die einzelnen Fällungen in sorgfältig verschlossenen Gefäßen im Thermostaten aufbewahrt, wobei die Gleichgewichtseinstellung an periodisch entnommenen Proben verfolgt wird. (Über die bei der Untersuchung der Proben auftretenden Schwierigkeiten siehe unten.)

3.3.1.2 Auflösungsapparaturen

Im einfachsten Fall werden Bodenkörper und Lösungsmittel in verschlossenen Gefäßen im Thermostaten gerollt. Die Gleichgewichtseinstellung wird wiederum durch periodische Probenahme verfolgt. Diese Einrichtung hat die Nachteile, daß die Probe vor der Untersuchung mit der Laboratoriumsatmosphäre in Kontakt kommt, wobei die *p*-HWerte wenig gepufferter Lösungen beträchtlich verändert werden können. Zum andern führt die durch die Rotation der Gefäße bewirkte Zermahlung des Bodenkörpers oft zu übersättigten Lösungen.

Im Anschluß an JOHNSTON und GROVE²³, BRÖNSTED und BRUMBAUGH²⁴ und BRÖNSTED und LA MER²⁵ haben DYRSSEN und TYRELL²⁶ gezeigt, daß die Übersättigung vermieden werden kann, wenn die Feste Phase in eine Säule gefüllt und langsam mit dem Lösungsmittel perkoliert wird. Eine kürzlich von SCHINDLER, ALTHAUS, SCHÜRCH und FEITKNECHT²⁷ entwickelte Säulenapparatur gestattet es zudem, den pH-Wert der Lösung unmittelbar nach Passieren der Säulenfüllung und unter Ausschluß der Atmosphäre zu bestimmen.

3.3.2 Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung

Die sicherste Kontrolle besteht darin, daß die Gleichgewichtskonstante einerseits im Anschluß an eine Fällungsreaktion, andererseits nach teilweisem Auflösen der erzeugten Fällung bestimmt wird^{12, 13, 14, 28}. Dieses oft etwas zeitraubende Verfahren ist natürlich nur anwendbar, wenn die zu untersuchende feste Phase durch eine Fällung erzeugt werden kann. Oft aber interessieren Löslichkeitskonstanten von Stoffen, die nur auf anderen Wegen erhalten werden. So bilden sich die inaktivsten Formen vieler Oxide erst nach langem Glühen, speziell aktive Formen werden durch schonende Thermolyse von Oxalaten und Carbonaten erhalten. In solchen Fällen kann die Gleichgewichtseinstellung durch Temperaturvariation oder pH-Variation kontrolliert werden.

Die Kontrolle durch Temperaturvariation wurde von JOHNSTON, CUTA und GARETT²⁹ eingeführt und später

²³ J. JOHNSTON und C. GROVE, *J. Amer. Chem. Soc.* 53 (1931) 3976.

²⁴ J. N. BRÖNSTED und H. J. BRUMBAUGH, *ibid.* 48 (1926) 2015.

²⁵ J. N. BRÖNSTED und V. K. LA MER, *ibid.* 46 (1924) 555.

²⁶ D. DYRSSEN und V. TYRELL, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 393.

²⁷ P. SCHINDLER, H. ALTHAUS, A. SCHÜRCH und W. FEITKNECHT, *Chimia* 16 (1962) 42.

²⁸ P. SCHINDLER, W. MICHAELIS und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 444.

²⁹ H. L. Johnston, F. CUTA und A. B. GARETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 2311.

von GARETT und Mitarbeitern in zahlreichen Untersuchungen angewendet:

Es werden zwei gleiche Ansätze, bestehend aus Bodenkörper und Lösungsmittel, hergestellt. Der erste Ansatz wird bei der Standardtemperatur umgesetzt, bis die Metallsalzkonzentration in der ursprünglich untersättigten Lösung nicht mehr ändert. Der zweite Ansatz wird zunächst auf eine 10 bis 20° höhere Temperatur gebracht und anschließend auf die Standardtemperatur abgekühlt und umgesetzt, bis die Metallsalzkonzentration in der nun übersättigten Lösung auf einen konstanten Wert abgesunken ist. Wo die Endkonzentrationen in den beiden Lösungen übereinstimmen, wird angenommen, daß sich die festen Phasen mit den überstehenden Lösungen im Gleichgewicht befinden. Die Methode führt in Fällen, wo sich der Bodenkörper rasch mit dem Lösungsmittel umsetzt, zu brauchbaren Ergebnissen. Sie führt zu vollständig falschen Ergebnissen bei reaktionsträgen Festkörpern wie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, indem die Temperaturerhöhung die Auflösungsgeschwindigkeit kaum zu steigern vermag, und somit die überstehenden Lösungen wohl gleiche Zusammensetzung aufweisen, in Wirklichkeit aber weit von der Sättigung entfernt sind³⁰.

Wesentlich zuverlässiger ist die *Kontrolle durch pH-Variation*¹⁸. Bodenkörper bzw. Metallsalzlösung werden mit verschiedenen konzentrierten Säuren bzw. Laugen versetzt. Sofern die Gleichgewichtskonstante in einem größeren pH-Bereich denselben Wert hat, läßt sich mit Sicherheit auf vollständige Gleichgewichtseinstellung schließen.

4. Untersuchung der festen Phase

Wir setzen bei den folgenden Überlegungen voraus, daß die Zusammensetzung der festen Phase bekannt ist. Bevor die zusätzlich notwendigen Untersuchungsmethoden erörtert werden, muß zunächst diskutiert werden, welche weiteren Faktoren die Löslichkeit einer Verbindung gegebener Zusammensetzung beeinflussen. Nach den heutigen Kenntnissen sind dies:

1. Kristallstruktur (Gittertyp),
2. Teilchengröße bzw. spezifische Oberfläche,
3. Gitterstörungen, Versetzungen.

Die scharfe Trennung der drei Variablen ist vom Standpunkt der theoretischen Behandlung aus gesehen durchaus gerechtfertigt. Im konkreten Fall kann diese Trennung oft nicht mit derselben Schärfe erfolgen, weil eine bestimmte Modifikation oft an eine gewisse Teilchengröße und Fehlordnung gebunden ist. So sind amorphe Fällungen meistens feinteiliger als die kristallinen Formen der gleichen Verbindung, so daß der Löslichkeitsunterschied nicht nur durch die unterschiedliche Struktur bedingt ist.

³⁰ K. H. GAYER und L. WOONTNER, *J. physik. Chem.* 60 (1956) 1569.

Die wesentlichsten Aussagen über die Konstitution der festen Phase erhält man aus den Röntgendiagrammen. Aus der Lage der einzelnen Reflexe läßt sich zunächst der Gittertyp erkennen. Aus der Linienverbreiterung läßt sich einerseits die Teilchengröße berechnen, zusätzlich erhält man Anhaltspunkte über eventuelle Schwankungen der Netzebenenabstände³¹. Über die Teilchengröße geben mikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen weitere Angaben. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung³², von denen die Bestimmung nach BRUNAUER, EMMET und TELLER³³ zurzeit wohl die größte Bedeutung hat.

5. Untersuchung der gesättigten Lösung

Die verschiedenen Methoden, mit deren Hilfe gesättigte Lösungen untersucht werden, lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. analytische Methode,
2. potentiometrische Methoden,
3. konduktometrische Methoden.

Optische und magnetische Methoden (ausgenommen einfache kolorimetrische Analysenverfahren) wurden im Zusammenhang mit Löslichkeitsbestimmungen bisher nicht verwendet.

Die Anwendbarkeit und die technische Durchführung der einzelnen Verfahren sind abhängig von der Art der gewählten Lösungsmittel und vom Verlauf der Auflösungsreaktion.

5.1 Analytische Methoden

Die Totalkonzentration S der gesättigten Lösung (Gl. 1.15) kann mit Hilfe der klassischen gravimetrischen, volumetrischen oder kolorimetrischen Methoden ermittelt werden. In den letzten Jahren wurden neuerdings radiochemische Verfahren beigezogen^{34, 35, 36, 26}, die es gestatten, kleine Werte von S mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Aus analytischen Daten können ferner die folgenden wichtigen Größen berechnet werden:

$$B = S + [\text{Me}(\text{OH})z_{(s)}] \quad (5.1)$$

(Für die stöchiometrische Rechnung darf angenommen werden, daß der Bodenkörper in Form gelöster, undisso-

³¹ P. SCHERRER, *Cottinger Nachrichten* 2 (1918) 98; M. V. LAUE, *Z. Kristallogr.* 64 (1926) 115; A. KOCHENDÖRFER, *ibid.* 105 (1944) 438; D. K. THOMAS und T. W. BAKER, *Proc. Physic. Soc.* 75 (1959) 673.

³² Z. B. W. FEITKNECHT und W. BUSER, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 789.

³³ S. BRUNAUER, P. H. EMMETT und E. TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.

³⁴ H. LENGWEILER, W. BUSER und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 796.

³⁵ L. PINTO, K. EGGER und P. SCHINDLER, *ibid.* 46 (1963) 425.

³⁶ R. S. TOBIAS und A. B. GARETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3532.

ziierter Moleküle vorliegt, so daß die Bezeichnung $[\text{Me}(\text{OH})_z]_{(s)}$ sinnvoll wird.)

$$\Delta H = [\text{H}^+]_a - [\text{H}^+]_e = z [\text{Me}^{z+}] + \sum_1^m \sum_1^n (zm - n) [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}], \quad (5.2)$$

die bei der *Auflösung* eines Oxids oder Hydroxids verbrauchte Säuremenge.

$$\Delta(\text{OH}) = [\text{OH}^-]_a - [\text{OH}^-]_e = \sum_1^m \sum_1^n (n - zm) [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}], \quad (5.3)$$

die bei der *Auflösung* eines Oxids oder Hydroxids verbrauchte Laugenmenge.

$$(\text{OH})\Delta = [\text{OH}^-]_a - [\text{OH}^-]_e = \sum_1^m \sum_1^n n \cdot [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] + z [\text{Me}(\text{OH})_z]_{(s)}, \quad (5.4)$$

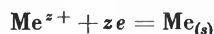
die bei der *Fällung* eines Oxids oder Hydroxids verbrauchte Laugenmenge.

ΔH und $(\text{OH})\Delta$ sind meist mit hinreichender Genauigkeit bestimmbar. $\Delta(\text{OH})$ ist wegen der fast durchwegs geringen Laugenlöslichkeit nur in Ausnahmefällen zugänglich.

5.2 Potentiometrische Methoden

5.2.1 Allgemeines

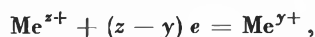
Metalle, die in Lösungen ihrer Salze die reversible Reaktion



eingehen, können als Elektroden erster Art zur Bestimmung von $\{\text{Me}^{z+}\}$ oder $[\text{Me}^{z+}]$ verwendet werden. Ihr Potential ist gegeben durch die Gleichung

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \{\text{Me}^{z+}\}. \quad (5.5)$$

Falls die reversible Elektronenaufnahme nicht direkt zum Metall, sondern zu einem Metallion niedrigerer Wertigkeit führt,



so kann eine Redoxelektrode benutzt werden, deren Potential durch die Gleichung

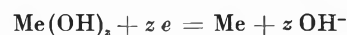
$$E = E_0 + \frac{RT}{(z - y)F} \ln \frac{\{\text{Me}^{z+}\}}{\{\text{Me}^{y+}\}} \quad (5.6)$$

gegeben ist.

5.2.2 Wahl der Elektroden

5.2.2.1 Elektroden, reversibel für Metallionen

Bei der Verwendung von Metallelektroden ist insofern Vorsicht geboten, als das Potential zwischen dem Metall und der gesättigten Lösung des Oxids oder Hydroxids durch den reversiblen Vorgang



gegeben ist. Da die EMK-Messung auch im günstigsten Fall nicht stromlos erfolgt, kann sich an der Metalloberfläche leicht ein Oxid oder Hydroxid bilden, das aktiver ist als der untersuchte Bodenkörper. Löslichkeitskonstanten, die mit Hilfe von Ketten



bestimmt wurden³⁷, sind deshalb mit Vorsicht zu beurteilen¹². Die Anwendung von Redoxelektroden ist durch diese Einschränkung nicht begrenzt.

5.2.2.2 Elektroden, reversibel für Wasserstoffionen

Die Verwendung einer Wasserstoffelektrode führt zweifellos zu den genauesten Ergebnissen. Ihre praktische Anwendbarkeit ist indessen durch die starke Reduktionswirkung beschränkt. Große experimentelle Schwierigkeiten erwachsen auch aus der Empfindlichkeit der Platinoberfläche gegenüber Verunreinigungen.

Die Chinhydronelektrode steht der Wasserstoffelektrode in bezug auf die erreichbare Präzision kaum nach. Sie ist indessen nur bei pH-Werten < 8 verwendbar. Ferner ist zu beachten, daß Benzochinon eine schwache Base ist³⁸, deren Protonenaufnahme sich bei pH-Werten unter 1 bemerkbar macht. Vor der Verwendung der Chinhydronelektrode muß man sich in jedem Fall vergewissern, daß die in Lösung befindlichen Metallionen mit Hydrochinon keine Komplexe bilden.

Am gebräuchlichsten ist heute die Glaselektrode, deren Eigenschaften in zahlreichen Monographien beschrieben ist³⁹. Ohne näher auf die Vor- und Nachteile dieser Membranelektrode einzugehen, darf in diesem Zusammenhang festgehalten werden, daß die erreichbare Genauigkeit größer ist, als gemeinhin angenommen wird. Kommerzielle Elektroden, kombiniert mit einem empfindlichen Röhrenvoltmeter (z. B. «Radiometer PHM 4»), gestatten, die untersuchte EMK mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mV zu bestimmen.

³⁷ Z. B. C. G. MAIER, G. C. PARKS und C. T. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 48 (1926) 2564; G. H. DIETRICH und J. JOHNSTON, *ibid.* 49 (1927) 1419.

³⁸ G. BIEDERMANN, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 1340.

³⁹ Z. B. R. G. BATES, *Electrometric pH-Determinations*, Wiley, New York 1954.

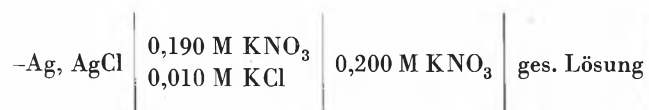
5.2.3 Aufbau der Ketten, Ermittlung der Diffusionspotentiale

Die interessierenden Elektroden sind mit den Referenzelektroden meist in einer Kette mit Überführung verbunden. Die Gleichungen (5.5) und (5.6) ersetzt man in diesem Fall durch

$$E' = E'_0 + \frac{RT}{zF} \ln [\text{Me}^{z+}] + E'_j, \quad (5.7)$$

$$E' = E'_0 + \frac{RT}{(z-y)F} \ln \frac{[\text{Me}^{z+}]}{[\text{Me}^{y+}]} + E'_j. \quad (5.8)$$

E'_j enthält das Diffusionspotential zwischen der gesättigten Lösung und der Referenzelektrode und ferner alle Terme mit den Aktivitätskoeffizienten. E'_j läßt sich bei geeigneter Versuchsanordnung exakt bestimmen. So wurde die Wasserstoffionenkonzentration gesättigter Zinkoxidlösungen mit Hilfe folgender Kette gemessen¹²:



Elektrode
reversibel
für H^+ -Ionen

wo

$$E_j = \frac{RT}{FJ} (d_1 h - d_2 b), \quad (5.9)$$

$$d_1 = \frac{\Delta c_{\text{HNO}_3} - \Delta c_{\text{KNO}_3}}{c_{\text{KNO}_3}}, \quad (5.10)$$

$$d_2 = \frac{\left(\frac{1}{2} \lambda_{\text{Zn}^{2+}} - 2 \lambda_{\text{K}^+}\right)}{\Delta c_{\text{KNO}_3}}. \quad (5.11)$$

Die gesättigte Lösung wies folgende Zusammensetzung auf:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= h \text{ M}, \\ [\text{Zn}^{2+}] &= b \text{ M}, \\ [\text{NO}_3^-] &= 0,200 \text{ M}, \\ [\text{K}^+] &= (0,200 - 2b - h) \text{ M}. \end{aligned}$$

Aus (5.7) erhält man für $T = 25^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} E' &= E'_0 + 59,16 \log h + E'_j \text{ mV}, \\ \text{wo } E'_j &= E_j + 59,16 \log f_{\text{H}^+}. \end{aligned}$$

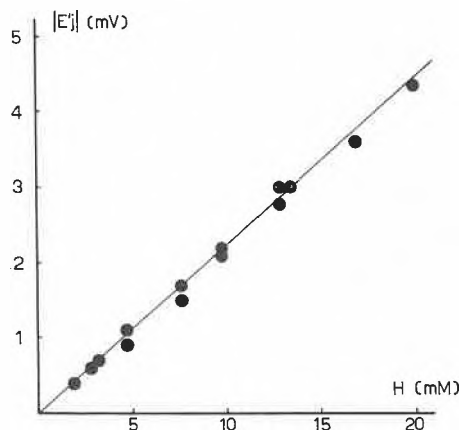


Abb. 5. Abhängigkeit des Diffusionspotentials von der Wasserstoffionenkonzentration

Da das reine Ionenmedium als Standard gewählt wird, so verschwindet E'_j , wenn h und b gegen Null konvergieren. Damit ist eine Bestimmung von E'_0 und $E'_j = E - E'_0 - 59,16 \log h$ möglich. In einigen Titrationen wurde E' zunächst bei konstantem b und variablem h (Abb. 5), dann bei konstantem h und variablem b (Abb. 6) ermittelt.

Die Ergebnisse konnten durch die Gleichung

$$E'_j = -(218 \pm 10) h + (80 \pm 20) b \text{ mV}$$

dargestellt werden.

Man darf annehmen, daß die Aktivitätskoeffizienten innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von h und b sind. Damit läßt sich das Ergebnis mit der Henderson-Gleichung vergleichen, die sich für kleine Werte von h und b wie folgt vereinfachen läßt:

Aus den experimentellen Daten berechnet sich:

$$\begin{aligned} d_1 &= 1,70 \pm 0,1, \\ d_2 &= -0,62 \pm 0,2. \end{aligned}$$

Diese Werte sind um etwa 30 % kleiner als die Zahlen, die sich aus (5.10) und (5.11) unter Verwendung der verfügbaren Leitfähigkeitsdaten berechnen lassen. Dieser Effekt läßt sich aus der Theorie von ONSAGER und FOUSS⁴⁰ erwarten und ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von SILLÉN und EKKEDÅHL⁴¹ und BIEDERMANN und SILLÉN⁴².

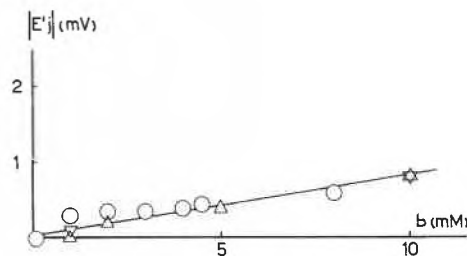


Abb. 6. Abhängigkeit des Diffusionspotentials von der Zinkkonzentration

⁴⁰ L. ONSAGER und R. M. FOUSS, *J. physik. Chem.* 36 (1932) 2689.

⁴¹ L. G. SILLÉN und E. EKKEDÅHL, *Ark. Kemi* 22A (1947) Nr. 16.

⁴² G. BIEDERMANN und L. G. SILLÉN, *ibid.* 5 (1953) 425.

5.3 Konduktometrische Methoden

In älteren Arbeiten wurde die Löslichkeit verschiedener Oxide und Hydroxide mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Die Anwendbarkeit der Methode ist aber durch die geringe Löslichkeit sehr beschränkt. Die zur Auswertung benötigten experimentellen Größen sind

κ_w = Leitfähigkeit des verwendeten Leitfähigkeitsmessers,

κ_c = Leitfähigkeit der gesättigten Lösung,

und die Beweglichkeiten sämtlicher in Lösung befindlichen Ionen (Interpretation vgl. Kapitel 6).

6. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

In diesem Kapitel werden die Beziehungen zwischen den experimentellen Daten und den gesuchten Gleichgewichtskonstanten formuliert. Dabei verzichten wir auf die Ableitung einer allgemeinen Theorie. Wir möchten uns vielmehr auf konkrete Beispiele beschränken, bei denen die Anwendbarkeit der abgeleiteten Beziehungen unmittelbar geprüft werden kann.

Dabei wird vorausgesetzt, daß ein Lösungsmittel zur Verfügung steht, dessen Anionen mit den interessierenden Metallionen insofern keine Komplexe bilden als $\sum [\text{Me}_p L_q^{(p-q)+}] = 0$.

Die Informationen, welche bei der Berechnung der Löslichkeitskonstanten benutzt werden, können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

a) Unmittelbar aus dem Experiment erhältliche Daten:

S (s. Gl. 1.15),

$[\text{Me}^{z+}]$ Konzentration der freien Metallionen,

$[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ Wasserstoff- und Hydroxidionenkonzentration der gesättigten Lösung,

B (s. Gl. 5.1),

ΔH (s. Gl. 5.2),

$\Delta(\text{OH})$ (s. Gl. 5.3),

$(\text{OH})\Delta$ (s. Gl. 5.4),

κ_w, κ_c Leitfähigkeit des Lösungsmittels und der gesättigten Lösung.

b) Hilfsgrößen:

K_w Ionenprodukt des Wassers,

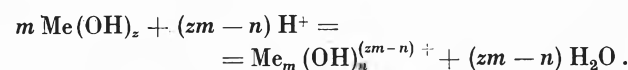
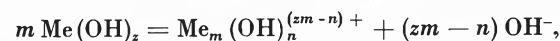
β_{nm} Stabilitätskonstante des Komplexes

$\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}$,

n, m Charakteristische Zahlen des Komplexes

$\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}$.

6.1 Nur eine Auflösungsreaktion



6.1.1 Daten: $(S, [\text{H}^+])$ oder $(S, [\text{OH}^-])$

$$S = m [\text{Me}_m(\text{OH})_n^{(zm-n)+}] = m \cdot K_{s_{nm}} [\text{OH}^-]^{(n-zm)} = m \cdot *K_{s_{nm}} [\text{H}^+]^{(zm-n)}. \quad (6.1)$$

$$\log S = \log m + \log K_{s_{nm}} + (n-zm) \log [\text{OH}^-] = \log m + \log *K_{s_{nm}} + (zm-n) \log [\text{H}^+]. \quad (6.2)$$

Aus (6.1) und (6.2) folgt:

$$\frac{d \log S}{d \log [\text{OH}^-]} = (n-zm), \quad (6.3)$$

$$\frac{d \log S}{d \log [\text{H}^+]} = (zm-n). \quad (6.4)$$

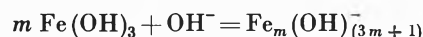
Die experimentellen Daten werden in einem Diagramm $\log S - \log [\text{H}^+]$ ($\log [\text{OH}^-]$) aufgetragen. Aus der Neigung der Geraden können $(zm-n)$ und $(n-zm)$ berechnet werden. Aus den Achsenabschnitten erhält man $\log m \cdot K_{s_{nm}}$ und $\log m \cdot *K_{s_{nm}}$. Darüber hinaus gibt das Experiment keine Auskunft über die Werte von m und n , so daß sich der Auflösungs Vorgang nicht eindeutig formulieren läßt.

Beispiele:

LENGWEILER, BUSER und FEITKNECHT³⁴ fanden für die Löslichkeit von inaktivem amorphem Fe(III) hydroxid in NaOH-NaClO₄-Lösungen konstanter Ionenstärke

$$\log S = -(5,00 \pm 0,15) + \log [\text{OH}^-] \quad (25^\circ\text{C } J = 3 \text{ M NaClO}_4).$$

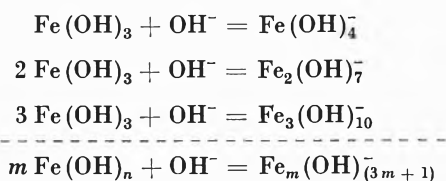
Die Auflösung erfolgt demnach gemäß



mit

$$\log K_{s_{nm}} = -(5,00 \pm 0,15) - \log m.$$

(Die experimentellen Daten lassen sich natürlich auch durch m simultane Auflösungsreaktionen



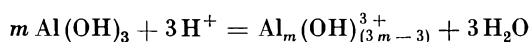
erklären.)

GAYER, THOMPSON und ZAJICEK⁴³ bestimmten die Löslichkeit von $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ in verdünnter HClO₄. Die Ergebnisse konnten im Gebiet $\text{pH} < 4,5$ durch die Gleichung

$$\log S = 9,04 + 3 \log [\text{H}^+] \quad (25^\circ\text{C } J = \text{var})$$

⁴³ K.H. GAYER, L.C. THOMPSON und O.T. ZAJICEK, *Can. J. Chem.* 36 (1958) 1268.

dargestellt werden. Der Bodenkörper löst sich demnach gemäß



mit

$$\log *K_{s_{0mn}} = 9,04 - \log m.$$

6.1.2 Daten: (S, [H⁺], ΔH) oder (S, [OH⁻], Δ(OH)) oder (B, S, [H⁺], (OH)Δ)

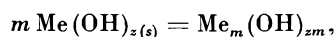
Unter Berücksichtigung von (5.2) (5.3) (5.4) und (6.1) folgt:

$$\frac{\Delta H}{S} = \frac{zm - n}{m}, \quad (6.5)$$

$$\frac{\Delta(\text{OH})}{S} = \frac{n - zm}{m}, \quad (6.6)$$

$$\frac{(\text{OH})\Delta - z(B - S)}{S} = \frac{n}{m}. \quad (6.7)$$

$\log m \cdot K_{s_{nm}}$ und $\log m \cdot *K_{s_{nm}}$ werden wiederum graphisch ermittelt. m und n können aus (6.3) und 6.4) unter Zuhilfenahme von (6.5), (6.6) oder (6.7) eindeutig berechnet werden. Eine Vieldeutigkeit ergibt sich nur für den Fall, daß $(zm - n) = 0$. Die Auflösung erfolgt dann nach der Gleichung



Dies weist auf die an für sich triviale Tatsache hin, daß aus Löslichkeitsmessungen nicht hervorgeht, ob das gelöste undissoziierte Hydroxid in monomerer oder polymerer Form vorliegt. Diese Einschränkung wurde merkwürdigerweise in vielen Arbeiten vollständig übersehen. Neuerdings haben LENGWEILER, BUSER und FEITKNECHT⁴⁴ gezeigt, daß die Löslichkeit von amorphem Fe(III) hydroxid in der Nähe des isoelektrischen Punktes durch Kolloidteilchen verschiedener Größe gegeben ist.

Beispiele:

SCHINDLER, ALTHAUS und FEITKNECHT¹² bestimmten die Löslichkeit von $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ in $\text{HNO}_3\text{-KNO}_3$ -Lösungen konstanter Ionenstärke:

$$\log S = 11,75 + 2 \log [\text{H}^+] \quad (25^\circ\text{C } J = 0,2 \text{ M KNO}_3).$$

Aus Auflösungsversuchen ergab sich

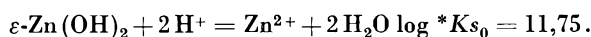
$$\frac{\Delta H}{S} = 2,00,$$

während bei Fällungsversuchen die Beziehung

$$(\text{OH})\Delta = 2(B - S)$$

⁴⁴ H. LENGWEILER, W. BUSER und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 805.

erhalten wurde. Daraus folgt, daß $m=1$ und $n=0$. Die Gleichgewichtskonstante entspricht der Reaktion



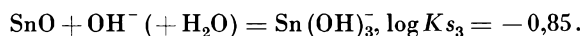
Nach GARETT und HEIKS⁴⁵ beträgt die Löslichkeit von SnO in NaOH-Lösungen

$$\log S = -0,85 + \log [\text{OH}^-] \quad (25^\circ\text{C } J = 0 \text{ bis } 0,5),$$

wobei

$$\frac{\Delta(\text{OH})}{S} = 1,00.$$

Demnach erfolgt die Auflösung nach der Gleichung



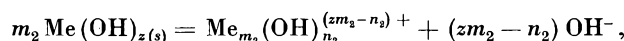
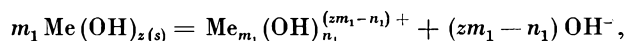
6.1.3 Daten: κ_w , κ_c , n , m

Die Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen scheint nur sinnvoll, wenn bei der Auflösungsreaktion keine Hydroxokomplexe entstehen, weil deren Ionenbeweglichkeiten zurzeit nicht bekannt sind.

Die Berechnung des Löslichkeitsproduktes erfolgt in zwei Schritten⁴⁶. Zunächst wird aus der Leitfähigkeit des reinen Wassers, dessen Gehalt an $[\text{CO}_2]_{\text{tot}}$ bestimmt; aus $[\text{CO}_2]_{\text{tot}}$ und κ_c kann die Zusammensetzung der gesättigten Lösung erhalten werden, unter der Voraussetzung, daß bei der Auflösung nur Me^{2+} und OH^- -Ionen entstehen.

So erhielten BIEDERMANN und SILLÉN⁴⁶ aus Daten von LAUE²¹ und BÖTTGER⁴⁷ für das Löslichkeitsprodukt von Ag_2O einen Wert, der mit den nach anderen Methoden ermittelten Daten völlig übereinstimmte. Wenn man indessen die Daten von PIATER⁴⁸ (Cd(OH)_2), KOHLRAUSCH und ROSE⁴⁹ (Mg(OH)_2) und KOLTHOFF und ELMQUIST⁵⁰ (La(OH)_3) nach dem erwähnten Schema berechnet, so erhält man Werte, die deutlich höher sind als die nach anderen, zuverlässigen Methoden gewonnenen Daten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die getroffene Vereinfachung in der Vernachlässigung der Hydrolyse in diesen Systemen nicht mehr zulässig ist.

6.2 Zwei simultane Auflösungsreaktionen



⁴⁵ A. B. GARETT und R. E. HEIKS, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 562.

⁴⁶ G. BIEDERMANN und L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 717.

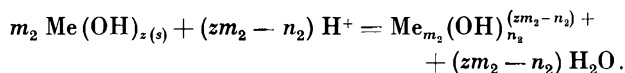
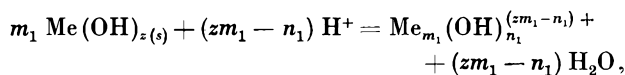
⁴⁷ W. BÖTTGER, *Z. physik. Chem.* 46 (1903) 521.

⁴⁸ J. PIATER, *Z. anorg. Chem.* 174 (1928) 321.

⁴⁹ F. KOHLRAUSCH und F. ROSE, *Z. physik. Chem.* 12 (1893) 234.

⁵⁰ I. M. KOLTHOFF und R. ELMQUIST, *J. Amer. Chem. Soc.* 53 (1933) 1217.

bzw.



6.2.1 Daten: (S, [H⁺], ΔH) oder (S, [OH⁻], Δ(OH)) oder (B, S [H⁺], (OH)Δ)

$$S = m_1 [\text{Me}_{m_1}(\text{OH})_{n_1}^{(zm_1 - n_1) +}] + m_2 [\text{Me}_{m_2}(\text{OH})_{n_2}^{(zm_2 - n_2) +}], \quad (6.8)$$

$$\Delta H = (zm_1 - n_1) [\text{Me}_{m_1}(\text{OH})_{n_1}^{(zm_1 - n_1) +}] + (zm_2 - n_2) [\text{Me}_{m_2}(\text{OH})_{n_2}^{(zm_2 - n_2) +}], \quad (6.9)$$

$$(zm_1 - n_1) S - m_1 H = (m_1 n_2 - m_2 n_1) [\text{Me}_{m_2}(\text{OH})_{n_2}^{(zm_2 - n_2) +}] \text{ bzw.}$$

$$m_1 H - (zm_1 - n_1) S = (m_2 n_1 - m_1 n_2) [\text{Me}_{m_2}(\text{OH})_{n_2}^{(zm_2 - n_2) +}]. \quad (6.10)$$

Wenn über die Größe von m_1 , n_1 , m_2 und n_2 keine Anhaltspunkte vorliegen, ist die Auswertung oft mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Man behilft sich in erster Näherung mit der Annahme, daß in einem Randgebiet die Konzentration der einen Ionensorte vernachlässigt werden kann, und verfährt nach (6.1.2). Das endgültige Ergebnis wird oft erst nach mehreren aufeinanderfolgenden Näherungen erhalten.

Beispiel:

GILBERT und GARETT⁵¹ bestimmten die Löslichkeit von $\alpha\text{-Be(OH)}_2$ in verdünnter Perchlorsäure. Die Daten für 25°C sind in Tabelle 1 (Spalten 1 bis 3) aufgeführt:

Tabelle 1: Löslichkeit von $\alpha\text{-Be(OH)}_2$ in HClO_4 (25°C)

$10^3 \cdot S$	$10^3 \cdot \Delta H$	$-\log [\text{H}^+]$	$-\log S$	$-\log (\Delta H - S)$	$\log *K_{s_0}$	$\log *K_{s_{33}}$
0,322	0,495	5,32	3,49 ₂	3,75 ₉	6,88 ₃	11,65 ₉
0,712	0,994	5,21	3,15 ₄	3,53 ₅	6,88 ₅	11,76 ₆
2,15	2,99	5,01	2,66 ₈	3,07 ₆	6,94 ₀	11,66 ₄
3,88	4,99	4,88	2,42 ₁	2,95 ₅	6,80 ₅	11,60 ₅
5,10	6,48	4,85	2,29 ₂	2,86 ₀	6,84 ₂	11,64 ₇
6,48	7,98	4,81	2,18 ₉	2,82 ₄	6,79 ₆	11,65 ₉
8,13	9,98	4,79	2,09 ₀	2,73 ₃	6,84 ₇	11,69 ₁
9,74	11,98	4,77	2,01 ₁	2,65 ₀	6,89 ₀	11,70 ₈

Die Autoren versuchten, ihre Ergebnisse durch zwei simultane Auflösungsvorgänge unter Bildung von Be^{2+}

und $\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+}$ zu deuten. Die postulierte Konstante $*K_{s_{22}}$ zeigte aber einen deutlichen Gang. Die korrekte Interpretation⁵² führt zu folgenden Ergebnissen:

Da $S \sim \Delta H$ und $d \log S / d \log [\text{H}^+] \sim 3$, folgt aus (6.1), (6.3) und (6.5) in erster Näherung, daß $m_1 = n_1 = 3$. Damit ergibt sich aus (6.10):

$$\Delta H - S = (m_2 - n_2) [\text{Me}_{m_2}(\text{OH})_{n_2}^{(zm_2 - n_2) +}].$$

Ferner berechnet sich aus den aufgeführten Daten (Tabelle 1):

$$d \log (\Delta H - S) / d \log [\text{H}^+] = 2,0 = (2m_2 - n_2).$$

Da $m_2 > n_2$ folgt: $m_2 = 1$, $n_2 = 0$. Die Auflösung führt also zu Be^{2+} und $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$, was durch die Konstanz von $*K_{s_0}$ und $*K_{s_{33}}$ (Tabelle 1) bestätigt wird.

6.2.2 Daten: (S, [H⁺], $*\beta_{n_1 m_1}$, $*\beta_{n_2 m_2}$) oder (B, [H⁺], (OH)Δ, $*\beta_{n_1 m_1}$, $*\beta_{n_2 m_2}$)

Aus (6.8) (1.15) und (1.9) folgt:

$$S = m_1 (*K_{s_0})^{m_1} \cdot *\beta_{n_1 m_1} [\text{H}^+]^{(zm_1 - n_1)} + m_2 (*K_{s_0})^{m_2} \cdot *\beta_{22} [\text{H}^+]^{(zm_2 - n_2)}.$$

Je nach der Größe von m_1 und m_2 kann die Auswertung algebraisch oder graphisch erfolgen (vgl. auch 6.4).

Beispiel:

Zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von $\beta\text{-Cd(OH)}_2$ wurden Mischungen von NaClO_4 und $\text{Cd(ClO}_4)_2$ ($J = 3 \text{ M}$) mit einer Lösung von NaOH in 3 M NaClO_4 versetzt und die Wasserstoffionenkonzentration im Gleichgewichtszustand bei 25°C gemessen¹⁴.

Zur Auswertung wurde nebst B und (OH)Δ die Hydrolysekonstante⁵³

$$\log *\beta_1 = -9,0 \text{ (25°C, 3 M NaClO}_4\text{)}$$

benutzt.

$$\text{Aus B} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdOH}^+] + [\text{Cd(OH)}_2(s)], \\ (\text{OH})\Delta = [\text{CdOH}^+] + 2 [\text{Cd(OH)}_2(s)]$$

folgt:

$$2 \text{ B} - (\text{OH})\Delta = 2 [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdOH}^+] \\ = 2 *K_{s_0} [\text{H}^+]^2 + *K_{s_0} \cdot *\beta_1 [\text{H}^+],$$

$$*K_{s_0} = \frac{2 \text{ B} - (\text{OH})\Delta}{(2 [\text{H}^+]^2 + *\beta_1 [\text{H}^+])}.$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

⁵¹ R. A. GILBERT und A. B. GARETT, *ibid.* 78 (1956) 5501.

⁵² P. SCHINDLER und A. B. GARETT, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 2176.

⁵³ Y. MARCUS, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 690.

Tabelle 2: Berechnung des Löslichkeitsproduktes von β -Cd(OH)₂

$2B - (\text{OH})\Delta$	$[\text{H}^+]$	$*K_{s_0}$	K_{s_0} ($\log K_w = -14,22$)
$6,265 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	$1,05 \cdot 10^{14}$	$3,81 \cdot 10^{-15}$
$1,548 \cdot 10^{-2}$	$8,13 \cdot 10^{-9}$	$1,10 \cdot 10^{14}$	$3,99 \cdot 10^{-15}$
$1,174 \cdot 10^{-2}$	$6,92 \cdot 10^{-9}$	$1,14 \cdot 10^{14}$	$4,14 \cdot 10^{-15}$
$1,174 \cdot 10^{-2}$	$7,08 \cdot 10^{-9}$	$1,10 \cdot 10^{14}$	$3,99 \cdot 10^{-15}$
$0,615 \cdot 10^{-2}$	$5,13 \cdot 10^{-9}$	$1,07 \cdot 10^{14}$	$3,88 \cdot 10^{-15}$
$0,114 \cdot 10^{-2}$	$2,04 \cdot 10^{-9}$	$1,10 \cdot 10^{14}$	$3,99 \cdot 10^{-15}$
$0,114 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$1,01 \cdot 10^{14}$	$3,67 \cdot 10^{-15}$

6.3 Drei und mehr simultane Auflösungsreaktionen

6.3.1 Daten: (S, [H⁺], ΔH) oder (S, [OH⁻], $\Delta(\text{OH})$) oder (B, S, [H⁺], (OH) Δ) usw.

Man verfährt, wie in (6.2.1) angegeben. Die Auswertung ist entsprechend der größeren Zahl der zu berücksichtigenden Gleichgewichte mühsam und führt meist zu unüberwindlichen Schwierigkeiten.

6.3.2 Daten: [Me^{z+}], [H⁺], β_{nm}

Aus [H⁺] und [Me^{z+}] wird $*K_{s_0}$ berechnet. $*K_{s_{nm}}$ -Werte ergeben sich aus (1.9).

Beispiel:

BIEDERMANN und SCHINDLER¹⁸ untersuchten die Löslichkeit von aktivem amorphem Fe(III)hydroxid und fanden aus EMK-Messungen

$$\log *K_{s_0} = 3,96 \quad (25^\circ\text{C}, J = 3 \text{ M NaClO}_4).$$

Mit $\log * \beta_1 = -3,05$, $\log * \beta_2 = -6,31$ und $\log * \beta_{22} = -2,91$ (25°C, 3 M NaClO₄)¹⁷ erhält man:

$$\begin{aligned} \log *K_{s_1} &= 0,91, \\ \log *K_{s_2} &= -2,35, \\ \log *K_{s_{22}} &= 5,01. \end{aligned}$$

Die nach (1.17) berechnete Totalkonzentration an gelöstem Eisen(III) stimmt befriedigend mit direkten Bestimmungen überein³⁴.

6.3.3 Daten: B, (OH) Δ , [H⁺], β_{nm}

Die Hydrolyse der Sc³⁺-Ionen führt zu ScOH²⁺, Sc(OH)₂⁺ und einer unbegrenzten Serie von Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung Sc[Sc(OH)₂]_n⁽³⁺ⁿ⁾⁺ + 54.

$$\begin{aligned} \log *K_1 &= -5,1, \\ \log * \beta_2 &= -10,2, \\ \log * \beta_{2n, (n+1)} &= (0,70 - 6,87n) \quad 25^\circ\text{C} \quad 1 \text{ M NaClO}_4. \end{aligned}$$

Zur Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Scandium(III)hydroxid⁵⁵ wurden Mischungen von Sc(ClO₄)₃ und NaClO₄ (J=1) mit einer Lösung von NaOH in 1 M NaClO₄ versetzt. B und (OH) Δ waren aus analytischen Daten bekannt, [H⁺] wurde durch EMK-Messung ermittelt.

$$B = [\text{Sc}^{3+}] + [\text{ScOH}^{2+}] + [\text{Sc(OH)}_2^+] + 2[\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+}] + 3[\text{Sc}_3(\text{OH})_4^{5+}] + \dots + [\text{Sc(OH)}_{3(s)}].$$

$$(\text{OH})\Delta = [\text{ScOH}^{2+}] + 2[\text{Sc(OH)}_2^+] + 2[\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+}] + 4[\text{Sc}_3(\text{OH})_4^{5+}] + \dots + 3[\text{Sc(OH)}_{3(s)}].$$

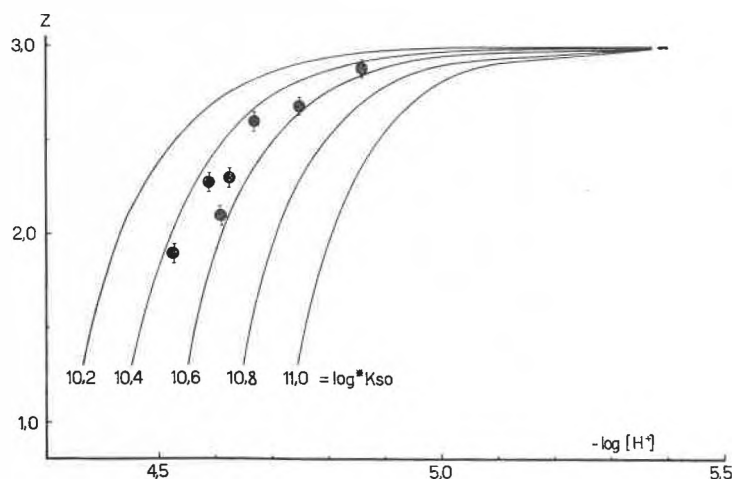
$$\begin{aligned} Z = \frac{(\text{OH})\Delta}{B} &= B^{-1} (3B - 3*K_{s_0} \cdot [\text{H}^+]^3 \\ &\quad - 2*K_{s_0} \cdot K_1 \cdot [\text{H}^+]^2 - *K_{s_0} \cdot \beta_2 \cdot [\text{H}^+] \\ &\quad - 4(*K_{s_0})^2 \cdot \beta_{22} [\text{H}^+]^4 \\ &\quad - 5(*K_{s_0})^3 \cdot \beta_{43} \cdot [\text{H}^+]^5 - \dots). \end{aligned} \quad (6.11)$$

Die Berechnung von $*K_{s_0}$ aus (6.11) erfolgte auf graphischem Wege: Mit variablem $*K_{s_0}$ wurde eine Kurven-

⁵⁴ G. BIEDERMANN, M. KILPATRICK, L. POKRAS und L. G. SILIÉN, *ibid.* 10 (1956) 1327.

⁵⁵ P. SCHINDLER, unveröffentlichte Ergebnisse.

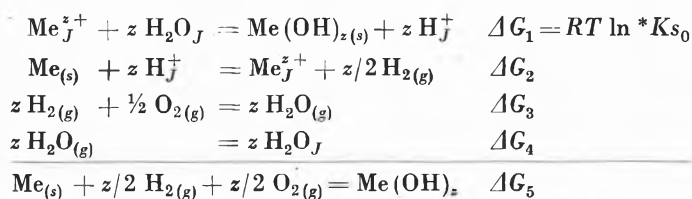
Abb. 7. Fällung von Scandium(III)hydroxid: Kurvenschar $Z = g(\log h)_B$ mit $B = 4,25 \text{ mM}$



schar $Z = g(\log [H^+]_B)$ konstruiert und mit den experimentellen Daten verglichen (Abb. 7).

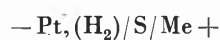
6.4 Ermittlung der thermodynamischen Konstanten

Über die grundsätzlichen Schwierigkeiten, die sich bei der Extrapolation auf die ideal verdünnte wässrige Lösung ergeben, wurde bereits hingewiesen. Nun sind aber die thermodynamischen Löslichkeitskonstanten insofern von Bedeutung, als sich aus ihnen unmittelbar die Freien Bildungsenthalpien der entsprechenden Oxide und Hydroxide berechnen lassen. Es läßt sich indes zeigen, daß die Freie Bildungsenthalpie eines Oxids oder Hydroxids auch direkt aus dem stöchiometrischen Löslichkeitsprodukt erhalten werden kann, sofern man das Normalpotential des zugrunde liegenden Metalls im gleichen Ionenmedium J bestimmt⁵⁶:



$$\Delta G_5 = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4$$

ΔG_2 wird aus der EMK einer Kette



erhalten, wo S eine Lösung der Zusammensetzung:

$$[\text{H}^+] = h, [\text{Me}^{z+}] = b, [\text{ClO}_4^-] = J, [\text{Na}^+] = (J - zb - h)$$

bedeutet.

ΔG_3 kann der Literatur entnommen werden während sich ΔG_4 aus dem Wasserdampfdruck des Ionenmediums berechnen läßt.

Beispiel:

SCHINDLER, ALTHAUS und FEITKNECHT¹² bestimmten die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

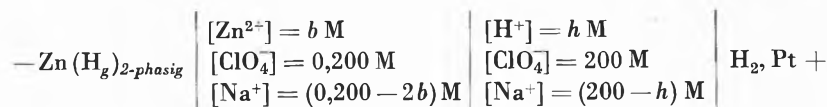


zu

$$\log {}^*K_{s_0} = 11,75 \quad 25^\circ\text{C} \quad 0,2 \text{ M NaClO}_4.$$

Daraus folgt $\Delta G_1 = 16,03 \text{ kcal}$

Zusätzlich wurde der E_0 -Wert der Kette



gemessen. Aus $E_0 = 769,3 \text{ mV}$ (25°C) ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die EMK der Kette $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})_{2\text{-phasig}} < 0,01 \text{ mV}$ ⁵⁷

$$\Delta G_2 = -35,48 \text{ kcal.}$$

Der Unterschied der Wasserdampfdrucke zwischen reinem Wasser und der $0,2 \text{ M NaClO}_4$ kann vernachlässigt werden. Somit ist

$$(\Delta G_3 + \Delta G_4) = -113,38 \text{ kcal}$$

und

$$\Delta G_5 = -132,83 \text{ kcal.}$$

Die Freie Bildungsenthalpie kann natürlich auch aus dem durch Extrapolation erhaltenen thermodynamischen Löslichkeitsprodukt und dem «thermodynamischen» Normalpotential des Zinks berechnet werden. Unter Verwendung der zuverlässigsten Werte⁵⁸ erhält man

$$\begin{aligned} \Delta G_5 &= -148,56 + RT \cdot \ln {}^*K_{s_0} (f_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{H}^+}^{-2}) \\ &= -132,53 + 2,303 RT \log (f_{\text{Zn}^{2+}} \cdot f_{\text{H}^+}^{-2}). \end{aligned}$$

Wenn wir die Debye-Hückel-Gleichung in der allgemeinen Form

$$\log f = -z^2 g(J)$$

wiedergeben, dann folgt

$$\Delta G_5 = -132,53 - 4,406 RT g(J).$$

In Tabelle 3 sind die derart berechneten Werte für die Freie Bildungsenthalpie von $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ für verschiedene Näherungsformeln aufgeführt.

Tabelle 3: Freie Bildungsenthalpie von $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$
Ergebnisse nach verschiedenen Extrapolationsverfahren

$g(J)$	ΔG_5
$-0,5 \sqrt{J}$	$-133,14$
$-0,5 \left(\frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \right)$	$-132,94$
$-0,5 \left(\frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} - 0,2 J \right)$ ⁵⁹	$-132,89$
$-0,5 \left(\frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} - 0,3 J \right)$ ⁶⁰	$-132,86$
Direkte Bestimmung	$-132,83$

⁵⁷ W. J. CLAYTON und W. C. VOSBURGH, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 (1936) 2093.

⁵⁸ W. M. LATIMER, *Oxidation Potentials*, Prentice Hall, 1956.

⁵⁹ C. W. DAVIES, *J. Chem. Soc.* 1938, 2093.

⁶⁰ C. W. DAVIES, *Ion Association*, Butterworths, London 1960, p. 41.

⁵⁶ P. SCHINDLER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 577.

6.5 Konsequenzen

Eine vollständige Deutung der Meßergebnisse ist ohne Verwendung von Hilfsgrößen nur möglich, sofern nicht mehr als zwei simultane Auflösungsreaktionen zu berücksichtigen sind.

Diese Beschränkung hängt damit zusammen, daß durch die Wiedergabe von Löslichkeitskonstanten nicht nur die Löslichkeit des Bodenkörpers, sondern gleichzeitig auch die Hydrolyse des entsprechenden Metallions aufgeklärt wird.

Es ist nun in den letzten Jahren gezeigt worden, daß die Hydrolyse von Metallsalzen oft durch komplizierte Reaktionen gegeben ist, die auch in homogener Lösung nur mit einem großen experimentellen und rechnerischen Aufwand aufgeklärt werden können⁶¹. Dieselben komplexen Vorgänge spielen natürlich bei Auflösungsreaktionen eine maßgebende Rolle. Ihre Erforschung ist aber erschwert, weil das System durch die Anwesenheit der festen Phase einen Freiheitsgrad weniger aufweist.

Daraus ergibt sich, daß der Untersuchung komplizierter Auflösungsvorgänge mit Vorteil eine Erforschung der Hydrolyse in homogener Lösung voranzugehen hat.

7. Diskussion

7.1 Fehlergrenzen

Um einen Überblick über die zurzeit erreichbare Genauigkeit zu geben, sind in Tabelle 4 einige von uns ermittelte Löslichkeitskonstanten mit den zugehörigen Standardabweichungen aufgeführt.

Tabelle 4: Standardabweichungen von Löslichkeitskonstanten

Feste Phase	$\log *K_{s0}$	Standardabweichung	J	T
Tl ₂ O ₃	-2,34	± 0,10	3,000	25°
Amorphes aktives Eisen (III) hydroxid	3,96	± 0,10	3,000	25°
ScOOH	10,50	± 0,10	1,000	25°
β-Cd(OH) ₂	14,03	± 0,02	3,000	25°
ZnO	11,39	± 0,02	0,200	25°

Die aufgeführten Standardabweichungen umfassen nur die zufälligen, nicht aber die systematischen Fehler. Um einen Anhaltspunkt über die Größe der systematischen Fehler zu erhalten, wurde von zwei Arbeitsgruppen die Löslichkeit von ε-Zn(OH)₂ in 0,200 KNO₃ bei 25°C bestimmt:

- a) SCHINDLER, ALTHAUS und FEITKNECHT¹² (mit komplexometrischer Zinkbestimmung)

$$\log *K_{s0} = 11,75 \pm 0,02.$$

⁶¹ L.G.SILLÉN und Mitarbeiter, zahlreiche Arbeiten in *Acta Chem. Scand.*

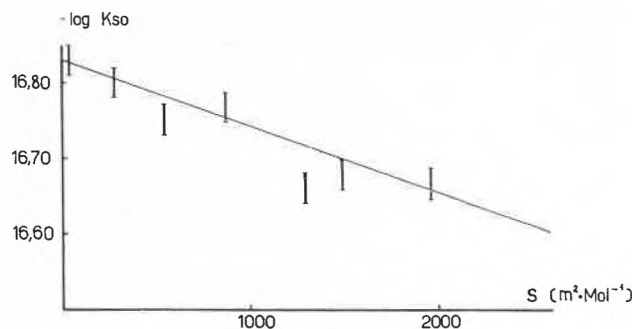


Abb. 8. Abhängigkeit des Löslichkeitsproduktes von ZnO von der molaren Oberfläche. Die Meßpunkte geben den Mittelwert von 6 bis 8 Einzelbestimmungen. Die Gerade entspricht der Gleichung $\log K_{s0} = -16,83 + 8,7 \cdot 10^{-5} \cdot S$

- b) PINTO, EGGER und SCHINDLER³⁵ (unter Verwendung von ⁶⁵Zn)

$$\log *K_{s0} = 11,72 \pm 0,02.$$

Demnach kann man vermuten, daß die systematischen Fehler von derselben Größenordnung sind wie die zufälligen Fehler.

7.2 Anwendungen von Löslichkeitsbestimmungen

7.2.1 Relative Stabilität polymorpher Verbindungen

Löslichkeitsmessungen wurden schon seit langer Zeit zur Bestimmung der relativen Stabilität polymorpher Verbindungen beigezogen. Mit Hilfe der beschriebenen Versuchsmethodik gelingt eine einwandfreie Abklärung auch in komplizierten Systemen¹² wie Zn²⁺ — H₂O, wo neben dem amorphen noch fünf kristalline Hydroxide auftreten (Tabelle 5).

Tabelle 5: Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien polymorpher Hydroxide

Feste Phase	Gleichgewichtskonstante	T	J	$\Delta G_{298,2}^0$ (kcal)
am. Zn(OH) ₂	$\log *K_{s0}$ 12,70	25	0,200	-131,54
β ₁ -Zn(OH) ₂	11,98	25	0,200	-132,52
β ₂ -Zn(OH) ₂	12,02	25	0,200	-132,46
γ-Zn(OH) ₂	11,96	25	0,200	-132,55
δ-Zn(OH) ₂	12,07	25	0,200	-132,40
ε-Zn(OH) ₂	11,75	25	0,200	-132,82
β-Cd(OH) ₂	14,03	25	3,000	-113,36
γ-Cd(OH) ₂ ⁶²	14,22	25	3,000	-113,10

7.2.2 Bestimmung der Freien Enthalpie von Grenzflächen fest-flüssig

Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Teilchengröße bzw. der molaren Oberfläche wurde schon recht früh

⁶² P.SCHINDLER, R.OSWALD und H.GANG, unveröffentlichte Ergebnisse.

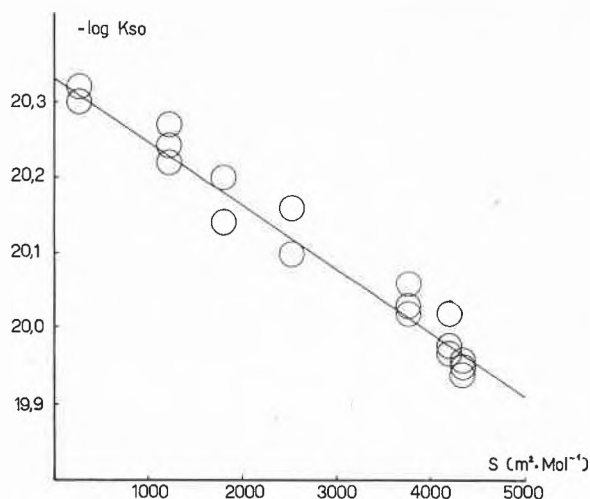


Abb. 9. Abhängigkeit des Löslichkeitsproduktes von CuO von der molaren Oberfläche. Die Gerade entspricht der Gleichung $\log K_{s_0} = -20,33 + 8,3 \cdot 10^{-5} \cdot S$

erkannt⁶³. Aus thermodynamischen Überlegungen⁶⁴ ergibt sich für monodisperse Präparate die Beziehung

$$\begin{aligned} \log K_{s_0(S)} &= \log K_{s_0(S=0)} + 4,886 \cdot \bar{\gamma} \cdot S, \\ \log K_{s_{nm}(S)} &= \log K_{s_{nm}(S=0)} + 4,886 \cdot m \cdot \bar{\gamma} \cdot S. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Die Gültigkeit der Gl. (7.1) wurde kürzlich an CuO und ZnO-Präparaten geprüft⁶⁵ (Abb. 8 und 9). Die experimentellen Daten lassen sich durch die Gleichungen

$$\log K_{s_0} = -16,83 + (8,7 \pm 2,9) \cdot 10^{-5} \cdot S \quad \text{ZnO} \quad (25^\circ, J=0)$$

und

$$\log K_{s_0} = -20,33 + (8,3 \pm 2,7) \cdot 10^{-5} \cdot S \quad \text{CuO} \quad (25^\circ, J=0)$$

wiedergegeben, wo S die nach BET³³ bestimmte molare Oberfläche (in $\text{m}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$) darstellt. Daraus ergeben sich mittlere Freie Enthalpien ($\bar{\gamma}$) von $750 \pm 250 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$

⁶³ W. H. WOLLASTON, *Philos. Trans. Roy. Soc.* 103 (1813) 57.

⁶⁴ F. VAN ZEGGEREN und G. C. BENSON, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 1150; B. V. ENUSTEIN und J. TURKEVICH, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 4502.

⁶⁵ P. SCHINDLER, H. ALTHAUS und W. MINDER, unveröffentlichte Ergebnisse.

für die Grenzfläche ZnO-H₂O und $710 \pm 230 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$ für die Grenzfläche CuO-H₂O.

7.2.3 Ausblick

Die Berechnung der Freien Bildungsenthalpien von Oxiden und Hydroxiden aus Löslichkeitskonstanten wurde bereits erörtert. Auf Grund der erreichbaren Präzision scheint es nunmehr möglich, mit Hilfe von Löslichkeitsmessungen einige Probleme der Thermodynamik aktiver Festkörper zu lösen, wobei der Bestimmung von Freien Grenzflächenenthalpien im Hinblick auf die Theorie der Kinetik der Bildung kondensierter Phasen eine gewisse Bedeutung zukommen mag.

Ein weiteres Anwendungsgebiet eröffnet sich in der Bestimmung der Löslichkeit nichtstöchiometrischer Oxide; hier kann ein Beitrag zur Thermodynamik der Berthollidverbindungen geleistet werden. In diesem Zusammenhang können Löslichkeiten gemischter Oxide und Hydroxide, die als Katalysatoren verwendet werden, eine gewisse Aufmerksamkeit verdienen.

Schließlich lassen sich mit Hilfe der erörterten Versuchsmethoden auch Gleichgewichte zwischen Elektrolytlösungen und festen Adsorbentien, wie Aluminiumoxid oder Silicagel, untersuchen. Gerade diese letzte Möglichkeit verdient besondere Beachtung angesichts der zunehmenden Verwendung solcher Adsorbentien in der anorganischen Analyse.

Verdankungen

Die vorliegende Zusammenfassung berichtet über Arbeiten, die im Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern (Direktor: Professor Dr. W. FEITKNECHT) ausgeführt wurden. Der Verfasser möchte Herrn Professor Dr. W. FEITKNECHT für die Überlassung der nötigen Apparate und Hilfsmittel und für wertvolle Anregungen bestens danken.

Im weiteren sei den Herren Prof. Dr. K. HUBER (Bern), Prof. Dr. L. G. SILLÉN (Stockholm) und Dr. G. BIEDERMANN (Stockholm) für wertvolle Diskussionen gedankt.

Der Autor dankt ferner seinen Institutskollegen Dr. H. R. OSWALD, Dr. M. BRÖNNIMANN, Dr. A. LUDI und lic.-chem. U. MANNWEILER für ihre Unterstützung bei der elektronenmikroskopischen und röntgenographischen Untersuchung zahlreicher Bodenkörper.

Die Arbeiten wurden finanziell unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von Statens Naturvetenskapliga Forskningsrad (Schweden).