

LÖSUNG 8

1. a) Als „stärkeren“ Komplex bezeichnet man den, der in einem grösseren Ausmass gebildet wird, resp. in einem kleineren Ausmass zerfällt; also der mit der *höheren* Bildungskonstanten resp. der *kleineren* Zerfallskonstanten, abhängig von der Formulierung der Reaktionsgleichung als Bildungsgleichung wie in (U8-1) und (U8-2). Direkt vergleichbar sind 2 Konstanten aber nur, falls sie Gleichgewichte mit gleichen stöchiometrischen Koeffizienten vergleichen, was in unserm Beispiel der Fall ist. Es gilt also: Weil $K'' > K'$ ist $[\text{MeL}'']$ der stärkere Komplex als $[\text{MeL}']$.
- b) Wenn laut a) in (2) *mehr* des Komplexes gebildet wird, so bleibt *weniger* des unkomplexierten Metalls zurück, also hat (1) die *höhere* $[\text{Me}^{n+}(\text{aq})]$.
- c) Die Antwort wurde in a) gegeben: In Gefäss (2) ist die Konzentration des Komplexes grösser.
- d) Die totale Ligandkonzentration ist 100 x grösser als die totale Metallkonzentration *und* die Konstante ist viel grösser als 1 (10^6), damit muss „alles“ Metall in den Komplex überführt werden, aber dieses „alles“ ist maximal $1/100$ von allem Liganden, damit hat die freie Ligandkonzentration nur unmessbar wenig abgenommen, also gilt die *wichtige (!)* Vereinfachung: Die freie Ligandkonzentration im Gleichgewicht ist ziemlich genau gleich der totalen Ligandkonzentration im System: $[\text{L}^-] \approx [\text{L}^-]_{\text{tot}}$.
- e) Hier gilt eine Analoge Überlegung bezüglich des im Komplex gebundenen Liganden. Nahezu aller Ligand ist verbraucht worden zur Bildung des Komplexes (dessen Gleichgewicht *muss* 10^7 ergeben), dabei wurde aber nur ca. und maximal 1% des Metalls komplexiert, was unmessbar wenig ist.

Man beachte, dass der Wert $[\text{Me}^{n+}(\text{aq})] = 0$ in d) unter den gültigen Randbedingungen sehr wohl als Summand in $[\text{Me}^{n+}]_{\text{tot}} = [[\text{MeL}'] + [\text{Me}^{n+}(\text{aq})]$ eingesetzt werden darf, *aber nie* als Faktor in einem Produkt, wie im Ausdruck der Gleichgewichtskonstante, denn Divisionen durch null sind verboten! In Produkten dürfen beliebig kleine Werte aber nie der Wert null gesetzt werden. Dasselbe gilt für $[\text{L}^-]$ in e).

2. a) Die Molmasse des Ammoniumthiosulfats ist $148 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, damit ist das Fixierbad eine 1-molare Thiosulfatlösung – eine konzentrierte Ligandlösung! Die molare Masse von Silber ist $108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, die akkumulierte Silberionenkonzentration $[\text{Ag}(\text{I})]_{\text{tot}}$ also 0.01 M. Damit sind *maximal* ca. 0.03 mol Thiosulfat in Silberkomplexen engagiert (falls nur $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ gebildet wird), und die noch freie Thiosulfatkonzentration ist immer noch ca. 1 M. Mit diesem *guten Schätzwert* der $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ und der bekannten Silber Totalkonzentration können wir jetzt eine stark vereinfachte Rechnung über die Gleichgewichtsbedingungen für jeden Komplex machen:

$$[\text{Ag}(\text{I})]_{\text{tot}} = [\text{Ag}^+(\text{aq})] + [\text{AgS}_2\text{O}_3(\text{aq})^-] + \left[[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{aq})]^{3-} \right] + \left[[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3(\text{aq})]^{5-} \right]. \quad (\text{L8-1})$$

Die linke Seite von (L8-1) ist bekannt (0.01 M), und die Konzentration jedes Komplexes lässt sich über dessen Bruttobildungskonstante als (ausklammerbare) Funktion der freien Silberionenkonzentration formulieren, welche sich dann als einzige Variable isolieren lässt (s. auch Gl. (5-17) bis (5-19)) zum Ausdruck:

$$\frac{[\text{Ag}^+(\text{aq})]}{c^\circ} = \frac{\frac{[\text{Ag(I)}]_{\text{tot}}}{c^\circ}}{1 + \beta_1 \cdot \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{c^\circ} + \beta_2 \cdot \left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{c^\circ}\right)^2 + \beta_3 \cdot \left(\frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{c^\circ}\right)^3} \quad (\text{L8-2})$$

Mit dem zu Beginn bestimmten Schätzwert der noch freien Thiosulfatkonzentration $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \approx 1 \text{ M}$ und der Silbertotalkonzentration von 0.01 M erhalten wir aus (L8-2) numerisch:

$$\frac{[\text{Ag}^+(\text{aq})]}{1 \text{ M}} = \frac{0.01}{1 + 10^{8.8} \cdot 1 + 10^{13.7} \cdot 1^2 + 10^{14.2} \cdot 1^3}$$

Die Summanden 1 und $10^{8.8}$ im Nenner können vernachlässigt werden (die 1 geht auch im Taschenrechner in der Summe mit $10^{14.2}$ verloren), und die freie Silberkonzentration wird:

$$[\text{Ag}^+(\text{aq})] = \frac{10^{-2}}{2.1 \cdot 10^{14}} \text{ M} = 4.79 \cdot 10^{-17} \text{ M} \approx 5 \cdot 10^{-17} \text{ M}$$

- b) Die Anteile der einzelnen Silberspezies am Gesamtsilber in Lösung finden wir im Nenner von (L8-2), dort stehen die Summanden für die Anteile jeder Silberspezies am gesamten gelösten Silber (die Summe aller Anteile), die der ersten zwei zusammen ($\text{Ag}^+(\text{aq})$ und $[\text{AgS}_2\text{O}_3]$) sind $100'000 \times$ geringer als die andern, also ca. 0 %. Das gesamte Silber in Lösung findet sich als Di- und Trithiosulfatokomplex, und diese stehen im Verhältnis von $10^{13.7} : 10^{14.2} = 10^{-0.5} : 10^0 = 0.32 : 1$ zueinander, zusammen sind sie alles, also $0.32 + 1$:

$$\frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{aq})]^{3-}}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3(\text{aq})]^{5-}} = \frac{0.32}{1} \text{ und } \left[[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{aq})]^{3-} \right] + \left[[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3(\text{aq})]^{5-} \right] = 1.32$$

Der Anteil jeder Spezies an der Gesamtkonzentration $[\text{Ag(I)}]_{\text{tot}} (\approx [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-})$ wird damit:

$$\frac{\left[[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{aq})]^{3-} \right]}{[\text{Ag(I)}]_{\text{tot}}} = \frac{0.32}{1.32} = 0.24 = 24\%$$

und

$$\frac{\left[[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3(\text{aq})]^{5-} \right]}{[\text{Ag(I)}]_{\text{tot}}} = \frac{1}{1.32} = 0.76 = 76\%$$

Zusatz Wir können nun noch überprüfen, ob die von uns gerechneten Werte mit dem vorausgangenen Schätzwert der freien Ligandkonzentration tolerierbare Abweichungen für die totalen Konzentrationen von Silber und von Thiosulfat liefern. Einsetzen des ungerundeten Wertes der $[\text{Ag}^+(\text{aq})] = 4.79 \cdot 10^{-17} \text{ M}$ und der $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})] = 1 \text{ M}$ in (L8-1) ergibt:

$$[\text{Ag(I)}]_{\text{tot}} = 4.79 \cdot 10^{-17} \text{ M} \cdot (1 + 10^{8.8} \cdot 1 + 10^{13.7} \cdot 1^2 + 10^{14.2} \cdot 1^3) = 0.9992 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Hervorragend! Genaueres Rechnen würde gar nichts bringen.

Für die totale Ligandkonzentration erhalten wir die Berechnungsformel:

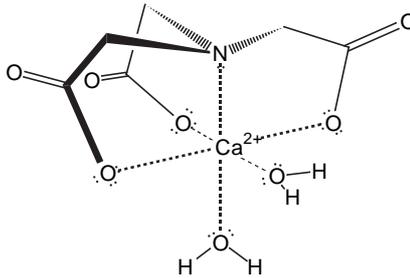
$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{tot}} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})] + [\text{AgS}_2\text{O}_3(\text{aq})^-] + 2 \cdot [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{aq})^{3-}] + 3 \cdot [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3(\text{aq})^{5-}].$$

Die freie Thiosulfatkonzentration ist 1 M, die anderen Konzentrationen berechnen sich gleich wie oben:

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{tot}} = 1\text{M} + 4.79 \cdot 10^{-17} \text{M} \cdot (10^{8.8} \cdot 1 + 2 \cdot 10^{13.7} \cdot 1^2 + 3 \cdot 10^{14.2} \cdot 1^3) = 1.028\text{M}.$$

Das genauere Resultat ist lediglich 3 % höher als der eingesetzte Wert von $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{tot}} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})] = 1.00 \text{M}$ – ebenfalls ein unwesentlicher Fehler unserer Annahme.

3. Die Komplexierung des Ca^{2+} im Waschwasser soll möglichst vollständig erfolgen, auch bei hartem Wasser (hohe $[\text{Ca}^{2+}]$ und $[\text{Mg}^{2+}]$), und dies ist nur möglich bei hohen Komplexbildungskonstanten und einer zur Kationenkonzentration deutlich überschüssigen Ligandkonzentration. Das Erstere wird erreicht durch den mehrzähligen Liganden Nitrilotriacetat, der auch bei den Erdalkali-Ionen (Gruppe II) – welche wenig Neigung zur Komplexbildung zeigen – starke Komplexe bildet, das zweite durch eine genügend hohe Dosierung des Komplexbildners im Waschmittel.



Figur L8.1 Struktur des Nitrilotriacetatocalcium(II)-Komplexes. NTA^{3-} vermag 4 Koordinationsstellen des Zentralatoms zu besetzen: 1 mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffes und je 1 mit einem freien Elektronenpaar der negativ geladenen Sauerstoffatome der 3 Acetatgruppen. 2 Koordinationsstellen sind mit Wassermolekülen besetzt. Zu sehen sind auch die bei mehrzähligen Liganden gebildeten Ringe über das Calcium-Ion, die sogenannten Chelatringe; es gibt deren 3 bei einem 4-zähligen Liganden.

Wir berechnen zuerst die totale NTA-Konzentration im Waschwasser, die sich aufgrund der darin gelösten Masse ergibt:

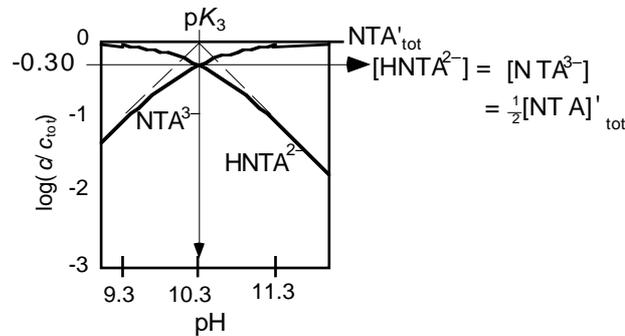
$$[\text{NTA}]_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{NTA}_{\text{tot}}}}{V} = \frac{m_{\text{H}_3\text{NTA}}}{M_{\text{H}_3\text{NTA}}} = \frac{180\text{g} \cdot 0.16}{191\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0101\text{M} \approx 10^{-2}\text{M}.$$

Vorkommensformen von NTA im System: Die “Einheit” NTA liegt im Ca^{2+} -haltigen Wasser in folgenden Formen vor: H_3NTA , H_2NTA^- , HNTA^{2-} , NTA^{3-} und $[\text{CaNTA}]^-$. Alle zusammen ergeben die dem Waschmittel zugesetzte NTA-Totalmenge resp. Totalkonzentration in den 15 Litern Waschlauge:

$$[\text{NTA}]_{\text{tot}} = [\text{H}_3\text{NTA}] + [\text{H}_2\text{NTA}^-] + [\text{HNTA}^{2-}] + [\text{NTA}^{3-}] + [[\text{CaNTA}]^-]. \quad (\text{L8-3})$$

Diese Gleichung ist exakt, ihre Lösung möglich, aber aufwendig. Es lassen sich jedoch Näherungen finden, welche sie vereinfachen, ohne sie signifikant zu verfälschen. Betrachten wir zuerst nur die Säure-/Ampholyt-/Base-Zusammenhänge und lassen vorerst die Komplexbildung mit Ca^{2+} weg. Die Anteile der 4 ersten Summanden in Gleichung (L8-3) werden festgelegt durch den pH der Lösung, welcher bekannt ist.

- a) Da NTA^{3-} die basische Form einer 3-protonigen Säure ist, muss auch das pH-abhängige Gleichgewicht von $\text{H}_3\text{NTA} / \text{H}_2\text{NTA}^- / \text{HNTA}^{2-} / \text{NTA}^{3-}$ berücksichtigt werden: Für den gültigen Waschwasser pH-Wert von 10.3 sind die ersten beiden pK -Werte von 1.7 und 2.9 irrelevant, nur das Gleichgewicht zwischen HNTA^{2-} und NTA^{3-} (pK_3) muss berücksichtigt werden. Im Bereich $9 \leq \text{pH} \leq 12$ sieht die Verteilung dieser Spezies dann so aus, wie in Fig. L8.2 gezeichnet. Im Bereich von ca. $\text{pK} - 1 \leq \text{pH} \leq \text{pK} + 1$ muss von der Geradendarstellung abgewichen werden, da in der Summe der Konzentrationen (Summe der Logarithmen der Konzentrationen) die konstante totale Konzentration aller Säure-/Base-Spezies (Logarithmus der totalen Konzentration) ergibt, und beider Spezies Anteile respektabel sind (zwischen ca. 5 % und 95 %). Wir nennen die Summe aller Säure-/Base-Spezies $[\text{NTA}]'_{\text{tot}}$, da sie NTA im Calciumkomplex nicht beinhaltet.



Figur L8.2 Die Verteilung von HNTA^{2-} und NTA^{3-} im Bereich von $\text{pK}_3 - 1 \leq \text{pH} \leq \text{pK}_3 + 1$ verläuft in Kurven und nicht in Geraden. Am Schnittpunkt der beiden Kurven sind die Konzentrationen gleich, und dies gilt bei $\text{pH} = \text{pK}_3$. Die Hälfte des $[\text{NTA}]'_{\text{tot}}$ ist HNTA^{2-} , die Hälfte ist NTA^{3-} - und $\log 1/2 = -0.30$. Die Kurvenschar lässt sich durch Vertikalverschieben auf jede $[\text{NTA}]'_{\text{tot}}$ anpassen.

Rechnerisch finden wir die Verteilung der beiden Spezies am besten über die Henderson-Hasselbalch Gleichung und der Bedingung $\text{pH} = \text{pK}_3 = 10.3$:

$$10.3 = 10.3 + \log \frac{\frac{[\text{NTA}^{3-}]}{c^\circ}}{\frac{[\text{HNTA}^{2-}]}{c^\circ}} \Rightarrow \frac{[\text{NTA}^{3-}]}{[\text{HNTA}^{2-}]} = 1.$$

Mit $[\text{HNTA}^{2-}] + [\text{NTA}^{3-}] = [\text{NTA}]'_{\text{tot}}$ wird $[\text{HNTA}^{2-}] = [\text{NTA}^{3-}] = 0.5 \cdot [\text{NTA}]'_{\text{tot}}$. Bei $\text{pH} = 10.3$ sind also nur die Hälfte des mit dem Waschmittel eingebrachten totalen NTA in der benötigten Ligandform NTA^{3-} verfügbar, der Rest kommt als Ligand des Ca^{2+} nicht in Frage.

- b) Jetzt berücksichtigen wir zusätzlich das im Komplex mit Ca^{2+} gebundene NTA. Über dessen Konzentration können wir ebenfalls eine Annahme treffen: Im Maximum kann *alles* Ca^{2+} komplexiert sein, dann gilt: $[[\text{CaNTA}]^-] = [\text{Ca(II)}]_{\text{tot}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Dabei bleiben noch mindestens und ziemlich genau $4.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ NTA^{3-} in Lösung, denn es gilt jetzt folgende Summe aller NTA-Spezies:

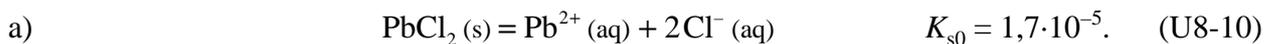
$$[\text{NTA}]_{\text{tot}} = [\text{HNTA}^{2-}] + [\text{NTA}^{3-}] + [[\text{CaNTA}]^-] = 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{und } [\text{HNTA}^{2-}] = [\text{NTA}^{3-}] \approx 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Der Überschuss der Ligand- gegenüber der Metallkonzentration ist min. 12-fach, die Komplexbildungskonstante ist gross ($10^{7.6}$), und es gibt nur 1:1 Komplexe. Damit wird die Annahme, dass nahezu alles Ca^{2+} komplexiert wird zur Gewissheit. Mit diesen guten Näherungen: $[[\text{CaNTA}]^-] = [\text{Ca(II)}]_{\text{tot}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ und $[\text{NTA}^{3-}] \approx 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ errechnen wir jetzt über die Komplexbildungskonstante der Reaktion (U8-9) die Gleichgewichtskonzentration des unkomplexierten $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$:

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})]}{c^\circ} = \frac{[[\text{CaNTA}]^-]}{K \cdot \frac{[\text{NTA}^{3-}]}{c^\circ}} \approx \frac{4 \cdot 10^{-4}}{10^{7.6} \cdot 4.8 \cdot 10^{-3}} = 2.1 \cdot 10^{-9}.$$

4. Die Löslichkeitskonstante beschreibt die Auflösung in die "reinen" Ionen des Salzes:

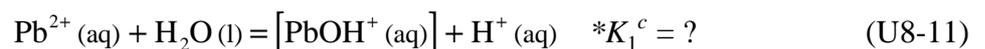


Mit $[\text{Cl}^-(\text{aq})] = 2 \cdot [\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]$ erhalten wir über den Gleichgewichtsausdruck: $4 \cdot [\text{Pb}^{2+}]^3 = K_{s0}$:

$$\frac{[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]}{c^\circ} = \sqrt[3]{\frac{K_{s0}}{4}} = 0.016. \quad (\text{L8-4})$$

Ohne Hydrolyse des Bleions und mit allen Aktivitätskoeffizienten gleich 1 wäre die Löslichkeit des Bleichlorids 0.016 mol/dm^3 .

b) Die Hydrolyse des Pb^{2+} -Ions nach Gleichung (U8-11):



zu $[\text{PbOH}^+]$ verbraucht $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, welches durch Auflösen von $\text{PbCl}_2(\text{s})$ nachgeliefert werden muss, damit das Löslichkeitsgleichgewicht (K_{s0}) erfüllt bleibt, denn dieses bezieht sich exakt auf $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ und *nicht auch* auf $[\text{PbOH}^+]$ (man beachte die Wichtigkeit der genauen Speziierung: $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \neq \text{PbOH}^+(\text{aq})$!!). Es ist deshalb wegen der Hydrolyse mehr Pb in Lösung zu bekommen, nämlich 0.039 mol/L , und dies ist die Summe aller gelösten $\text{Pb(II)}(\text{aq})$ -Spezies:

$$[\text{Pb(II)}]_{\text{tot}} = [\text{Pb}^{2+}(\text{aq})] + [[\text{PbOH}^+(\text{aq})]] = 0.039 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}. \quad (\text{L8-5})$$

Entsprechend der total gelösten Konzentration an Pb sind das Doppelte an Cl^- gelöst: $[\text{Cl}^-(\text{aq})] = 2 \cdot [\text{Pb(II)}]_{\text{tot}} = 0.078 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Über diese Konzentration und die Löslichkeitskonstante, K_{s0} , erhalten wir die Spezieskonzentration: $[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]$:

$$\frac{[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]}{c^\circ} = \frac{K_{s0} \cdot (c^\circ)^2}{[\text{Cl}^-(\text{aq})]^2} = \frac{1.7 \cdot 10^{-5}}{(0.078)^2} = 0.0028. \quad (\text{L8-6})$$

Mit Gl. (L8-5) erhalten wir die $[[\text{PbOH}^+]]$:

$$[[\text{PbOH}^+(\text{aq})]] = [\text{Pb(II)}]_{\text{tot}} - [\text{Pb}^{2+}(\text{aq})] = 0.039 - 0.0028 = 0.036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \quad (\text{L8-7})$$

Des Weiteren zeigt die Hydrolysereaktion (U8-11), dass für jedes aus $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ entstehende $[\text{PbOH}^+]$ auch 1 $\text{H}^+(\text{aq})$ entsteht, deren Konzentrationen im Gleichgewicht also gleich sein wird (abgesehen von den zusätzlichen, aber irrelevanten, $10^{-7} \text{ M H}^+(\text{aq})$ aus der Eigendissoziation des Wassers):

$$[\text{H}^+(\text{aq})] = [[\text{PbOH}^+(\text{aq})]] = 0.036 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-3}.$$

Damit können wir die Hydrolysekonstante $*K_1^c$ aus Gleichung (U8-11) berechnen:

$$*K_1^c = \frac{[[\text{PbOH}^+]] \cdot [\text{H}^+(\text{aq})]}{[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})] \cdot c^\circ} = \frac{(0.036 \text{ M}) \cdot (0.036 \text{ M})}{0.0028 \text{ M} \cdot 1 \text{ M}} = 0.47. \quad (\text{L8-8})$$

c) $\text{pH} = -\log([\text{H}^+(\text{aq})]/1\text{M}) = -\log 0.036 = 1.44$; eine sehr saure Lösung!

5. Wir behandeln die Löslichkeit des Aluminium(III)-hydroxids gleich wie die des Eisen(III)-hydroxids im letzten Beispiel des Kapitels 5. Bei Betrachten der Figur 5.9 kann man feststellen, dass die Löslichkeit im sauren Bereich vor allem durch das Hexaaquaion ($\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$), im mittleren Bereich durch den löslichen und neutralen Trihydroxoeisen(III)-Komplex ($[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$) und im basischen durch den negativ geladenen Tetrahydroxoeisen(III)-Komplex ($[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$) festgelegt ist. Mit der Auswahl der entsprechenden Gleichungen beim amorphen Aluminiumhydroxid: (U8-12), (U8-15) und (U8-16) können wir u.U. die Löslichkeit *ziemlich gut* erfassen.

a) Wir lösen den Gleichgewichtsausdruck der Reaktionsgleichung (U8-12) auf nach der Konzentration (alle $\gamma = 1$) der $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ -Spezies und erhalten:

$$\frac{[\text{Al}^{3+}(\text{aq})]}{c^\circ} = *K_{s0} \cdot \left(\frac{[\text{H}^+(\text{aq})]}{c^\circ} \right)^3. \quad (\text{L8-9})$$

Beidseitiges Logarithmieren führt zur Geradengleichung des Logarithmus der $[\text{Al}^{3+}(\text{aq})]$:

$$\log\left(\frac{[\text{Al}^{3+}(\text{aq})]}{c^\circ}\right) = \log *K_{s0} + 3 \cdot \log\left(\frac{[\text{H}^+(\text{aq})]}{c^\circ}\right) = 10.8 - 3 \cdot \text{pH}. \quad (\text{L8-10})$$

Analoges Vorgehen mit den Gl. (U8-15) und (U8-16) ergibt:

$$\log\left(\frac{[[\text{Al}(\text{OH})_3]^0]}{c^\circ}\right) = \log * \beta_3 + \log\left(\frac{[\text{Al}^{3+}(\text{aq})]}{c^\circ}\right) + 3 \cdot \text{pH} \quad (\text{L8-11})$$

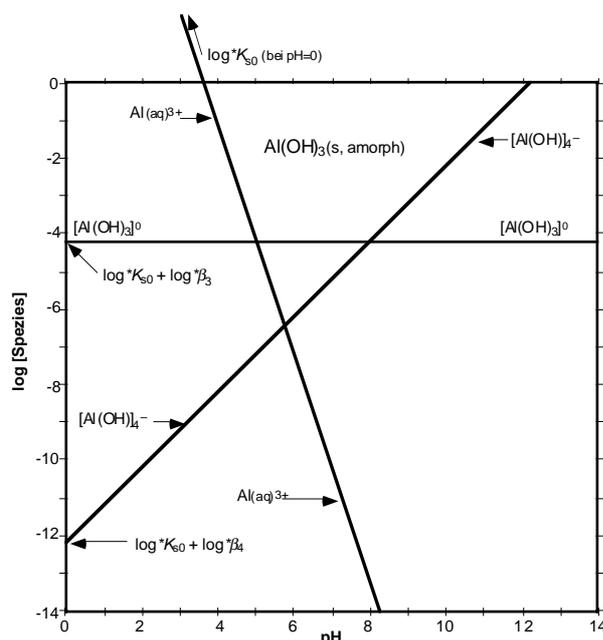
$$\log\left(\frac{[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]}{c^\circ}\right) = \log * \beta_4 + \log\left(\frac{[\text{Al}^{3+}(\text{aq})]}{c^\circ}\right) + 4 \cdot \text{pH}. \quad (\text{L8-12})$$

Einsetzen des Ausdrucks für $\log([\text{Al}^{3+}(\text{aq})]/c^\circ)$ von (L8-10) in (L8-11) und (L8-12) liefert die Geradengleichungen der 2 Hydroxoeisen(III)-Spezies $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$ und $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$:

$$\log \left(\frac{[\text{Al}(\text{OH})_3]^0}{c^\circ} \right) = \log {}^*K_{s0} + \log {}^*\beta_3 = -4.2 \quad (\text{L8-13})$$

$$\log \left(\frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{c^\circ} \right) = \log {}^*K_{s0} + \log {}^*\beta_4 + \text{pH} = -12.2 + \text{pH}. \quad (\text{L8-14})$$

Die Geradengleichung der pH-Abhängigkeit des Logarithmus der $[\text{Al}^{3+}(\text{aq})]$ wird durch die Löslichkeit des amorphen Aluminiumhydroxids in Gl. (L8-10) gegeben, die der beiden anderen Spezies durch (L8-13) und (L8-14), womit wir *das Wesentliche* der Löslichkeit des Feststoffes darstellen können, siehe Figur L8.3.



Figur L8.3 Logarithmische Darstellung der Gleichgewichtskonzentrationen der 3 löslichen Aluminium(III)-Spezies, die die Löslichkeit von amorphem Aluminium(III)-hydroxid am stärksten beeinflussen. Festkörper ist *oberhalb* der Geraden (d.h. bei höheren Konzentrationen = Übersättigung), Gleichgewicht mit dem Festkörper ist *auf* den Geraden und *Untersättigung* ist *unterhalb* der Geraden. Siehe auch Fig. L8.4.

Mit den Gleichgewichten der Gleichungen (U8-13) und (U8-14) können wir die Löslichkeit des Festkörpers noch etwas genauer darstellen, falls dies benötigt wird. Zu den entsprechenden Geradengleichungen der Logarithmen der Spezieskonzentrationen kommen wir auf dieselbe Weise wie oben ausgeführt und erhalten:

$$\log \left(\frac{[\text{Al}(\text{OH})_2]^{2+}}{c^\circ} \right) = \log {}^*K_{s0} + \log {}^*\beta_1 - 2\text{pH} = 5.8 - 2\text{pH} \quad (\text{L8-15})$$

$$\log \left(\frac{[\text{Al}(\text{OH})_2]^+}{c^\circ} \right) = \log {}^*K_{s0} + \log {}^*\beta_2 - \text{pH} = 1.5 - \text{pH}. \quad (\text{L8-16})$$

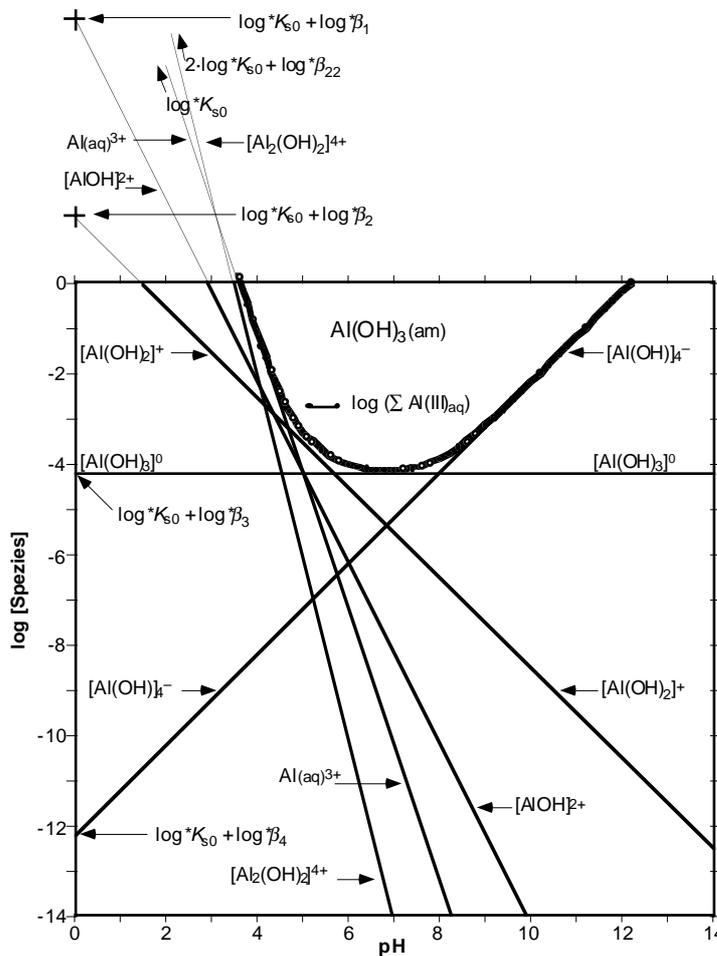
Auch die „neuartige“ Gleichung (U8-17) lässt sich so umformen und ergibt:

$$\log\left(\frac{[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}}{c^\circ}\right) = \log \beta_{22} + 2 \cdot \log\left(\frac{[\text{Al}^{3+}(\text{aq})]}{c^\circ}\right) + 2 \cdot \text{pH}. \quad (\text{L8-17})$$

Einsetzen von 2 mal dem Ausdruck für $\log([\text{Al}^{3+}(\text{aq})]/c^\circ)$ von (L8-10) ergibt:

$$\log\left(\frac{[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}}{c^\circ}\right) = 2 \cdot \log K_{s0} + \log \beta_{22} - 4 \cdot \text{pH} = 13.9 - 4 \text{pH}. \quad (\text{L8-18})$$

Diese 3 zusätzlichen Geraden in die Figur L8.3 einbeziehen und die Addition aller Konzentrationen (*nicht* der Logarithmen) durchführen, um die Löslichkeitsgrenze des Festkörpers darzustellen, ergibt Figur L8.4.



Figur L8.4 Graphische Darstellung der Löslichkeit von amorphem Aluminium(III)hydroxid und die Gleichgewichtskonzentrationen aller Gleichgewichte laut Gl. (U8-12) bis (U8-17) im Bereich $0 \leq \text{pH} \leq 14$.