Über den Gleichgewichtszustand Gemischter Salzlösung.

Von

Nobuji Sasaki.

(Eingegangen am 17. Januar 1924)

In der vorliegenden Abhandlung beabsichtige ich, den Gleichgewichtszustand einer aus zwei einwertigen gleichartigen Anionen und mehreren Kationen von verschiedener Wertigkeit bestehenden gemischten Lözung mathematisch unterzusuchen.

Als Beispiel denken wir uns eine Lösung, welche eine bestimmte Menge von Ferrichlorid, Bromnatrium, Chlornatrium und Salzsäure enthält. Im Gleichgewichte gibt es in der Lösung folgende Ionen und Ionengruppen :

1. Freie Ionen : $Na^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, Cl', Br';
   Anzahl b_0 c_0 d_0 a_1 a_2 $\qquad a_1+a_2=a$;
2. Ionengruppen von dem Typus NaX :
   NaCl, NaBr ;
   Anzahl b_1 b_2 $\qquad b_1+b_2=b$;
3. Ionengruppen von dem Typus HX :
   HCl, HBr ;
   Anzahl c_1 c_2 $\qquad c_1+c_2=c$;
4. Ionengruppen von dem Typus $FeX^{\cdot\cdot}$:
   $FeCl^{\cdot\cdot}$, $FeBr^{\cdot\cdot}$;
   Anzahl d_1 d_2 $\qquad d_1+d_2=d$;

5. Ionengruppen von dem Typus $FeX^{\cdot}_2$:

$FeCl^{\cdot}_2$, $FeClBr^{\cdot}$, $FeBr^{\cdot}_2$;

Anzahl e_1 e_2 e_3 $e_1+e_2+e_3=e$;

6. Ionengruppen von dem Typus FeX_3:

$FeCl_3$, $FeCl_2Br$, $FeClBr_2$, $FeBr_3$;

Anzahl f_1 f_2 f_3 f_4 $f_1+f_2+f_3+f_4=f$.

Wir wollen hier annehmen, dass sowohl Chlor- als auch Bromion elektrolytisch ein identisches Verhalten haben. Unter dieser Annahme sind die Grössen b_0, c_0, d_0, a, b, c, d, e und f durch die zugesetzten Mengen von Ferrichlorid, Bromnatrium, Chlornatrium und Salzsäure eindeutig bestimmt. Indem man daher die genannten Grössen als bekannt ansieht, wollen wir die Grössen a_1, a_2, b_1, b_2, c_1, c_2, d_1, d_2, e_1, e_2, e_3, f_1, f_2, f_3 und f_4 nach statistischer Methode berechnen.

Ist die Gesamtanzahl von Chlorion in der Lösung m, und die von Bromion n, so gelten die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} m&=a_1+b_1+c_1+d_1+2e_1+e_2+3f_1+2f_2+f_3 \\ n&=a_2+b_2+c_2+d_2+e_2+2e_3+f_2+2f_3+3f_4 \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} a_1+a_2&=a, \\ b_1+b_2&=b, \\ c_1+c_2&=c, \\ d_1+d_2&=d, \\ e_1+e_2+e_3&=e, \\ f_1+f_2+f_3+f_4&=f. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Von den zwei Beziehungen (1) ist nur eine unabhängig, weil die andere aus den übrigen abgeleitet werden kann.

Wir wollen zunächst berechnen, in wieviel verschiedenen Weisen die angegebene Chlor-Bromionenverteilung aus m Chlor-und n Bromionen gewonnen werden kann. Aus m Chlorionen kann man z. B. auf

$$\frac{mPa_1}{(1!)^{a_1}} \cdot \frac{1}{a_1!}$$

verschiedene Weisen a_1 Chlorionen auswählen, und aus den gebliebenen

$m-a_1$ Chlorionen auf

$$\frac{(m-a_1)Pb_1}{(1!)^{b_1}}\cdot\frac{1}{b_1!}$$

verschiedene Weisen b_1 Chlorionen auswählen, usw. Unten werden auf diese Weise berechnete Anzahl der Auswählungsweisen für einzelne Ionengruppen gegeben.

Cl' a_1 $$\frac{mPa_1}{(1!)^{a_1}}\cdot\frac{1}{a_1!}$$

Br' a_2 $$\frac{nPa_2}{(1!)^{a_2}}\cdot\frac{1}{a_2!}$$

$NaCl$ b_1 $$\frac{(m-a_1)Pb_1}{(1!)^{b_1}}\cdot\frac{1}{b_1!}$$

$NaBr$ b_2 $$\frac{(n-a_2)Pb_2}{(1!)^{b_2}}\cdot\frac{1}{b_2!}$$

HCl c_1 $$\frac{(m-a_1-b_1)Pc_1}{(1!)^{c_1}}\cdot\frac{1}{c_1!}$$

HBr c_2 $$\frac{(n-a_2-b_2)Pc_2}{(1!)^{c_2}}\cdot\frac{1}{c_2!}$$

$FeCl^{\cdot\cdot}$ d_1 $$\frac{(m-a_1-b_1-c_1)Pd_1}{(1!)^{d_1}}\cdot\frac{1}{d_1!}$$

$FeBr^{\cdot\cdot}$ d_2 $$\frac{(n-a_2-b_2-c_2)Pd_2}{(1!)^{d_2}}\cdot\frac{1}{d_2!}$$

$FeCl^{\cdot}_2$ e_1 $$\frac{(m-a_1-b_1-c_1-d_1)P2e_1}{(2!)^{e_1}}\cdot\frac{1}{e_1!}$$

$FeClBr^{\cdot}$ e_2 $$\frac{(m-a_1-b_1-c_1-d_1-2e_1)Pe_2}{(1!)^{e_2}}\cdot\frac{(n-a_2-b_2-c_2-d_2)Pe_2}{(1!)^{e_2}}\cdot\frac{1}{e_2!}$$

$FeBr^{\cdot}_2$ e_3 $$\frac{(n-a_2-b_2-c_2-d_2-e_2)P2e_3}{(2!)^{e_3}}\cdot\frac{1}{e_3!}$$

$FeCl_3$ f_1 $$\frac{(m-a_1-b_1-c_1-d_1-2e_1-e_2)P3f_1}{(3!)^{f_1}}\cdot\frac{1}{f_1!}$$

$FeCl_2Br$ f_2 $$\left\{\frac{(m-a_1-b_1-c_1-d_1-2e_1-e_2-3f_1)P2f_2}{(2!)^{f_2}}\cdot\frac{(n-a_2-b_2-c_2-d_2-e_2-2e_3)Pf_2}{(1!)^{f_2}}\cdot\frac{1}{f_2!}\right\}$$

$$\begin{array}{ll} \mathrm{FeClBr_2} & \dfrac{(m-a_1-b_1-c_1-d_1-2e_1-e_2-3f_1-2f_2)Pf_3}{(1!)^{f_3}} \cdot \\ f_3 & \qquad\qquad \dfrac{(n-a_2-b_2-c_2-d_2-e_2-2e_3-f_2)P2f_3}{(2!)^{f_3}} \cdot \dfrac{1}{f_3!} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \mathrm{FeBr_3} & \dfrac{(n-a_2-b_2-c_2-d_2-e_2-2e_3-f_2-2f_3)P3f_4}{(3!)^{f_4}} \cdot \dfrac{1}{f_4!} \\ f_4 & \end{array}$$

Das Produkt aus allen diesen Zahlen θ gibt die gesuchte Anzahl der verschiedenen Zusammenstellungsweisen der oben gegebenen Ionenverteilung an :

$$\theta = \frac{m!\, n!}{a_1!\, a_2!\, b_1!\, b_2!\, c_1!\, c_2!\, d_1!\, d_2!\, e_1!\, e_2!\, e_3!\, f_1!\, f_2!\, f_3!\, f_4!\, 2^{e_1}\, 2^{e_3}\, 3^{f_1}\, 3^{f_4}\, 2^{f}} \cdot$$

Da a_1, a_2, usw. alle sehr gross sind, so kann man hier die Stirlingsche Formel

$$n! = \sqrt{2\pi n}\, n^n e^{-n}$$

anwenden. Durch Einsetzung der Formel erhält man

$$\theta = \frac{A}{K},$$

wobei

$$A = \frac{m!\, n!\, e^{a+b+c+d+e+f}}{(\sqrt{2\pi})^{15}\, 2^{f}},$$

$$K = a_1^{a_1+\frac{1}{2}} a_2^{a_2+\frac{1}{2}} b_1^{b_1+\frac{1}{2}} b_2^{b_2+\frac{1}{2}} c_1^{c_1+\frac{1}{2}} c_2^{c_2+\frac{1}{2}} d_1^{d_1+\frac{1}{2}} d_2^{d_2+\frac{1}{2}} e_1^{e_1+\frac{1}{2}} \\ 2^{e_1} e_2^{e_2+\frac{1}{2}} e_3^{e_3+\frac{1}{2}} 2^{e_3} f_1^{f_1+\frac{1}{2}} 3^{f_1} f_2^{f_2+\frac{1}{2}} f_3^{f_3+\frac{1}{2}} f_4^{f_4+\frac{1}{2}} 3^{f_4}.$$

Wir wollen hier annehmen, dass im Gleichgewichte die wirkliche Ionenverteilung diejenige sein soll, welche die höchste Wahrscheinlichkeit hat, d. h. diejenige, welche den grössten Wert von θ hat. θ ist maximal, wenn K minimal ist. Man gewinnt als die Maximum- bezw. Minimumbedingung

$$\frac{\delta K}{K}=\left(\log a_1+1+\frac{1}{2a_1}\right)\delta a_1+\left(\log a_2+1+\frac{1}{2a_2}\right)\delta a_2+\ldots\ldots$$

$$+\left(\log d_2+1+\frac{1}{2d_2}\right)\delta d_2+\left(\log 2e_1+1+\frac{1}{2e_1}\right)\delta e_1+\left(\log e_2+1+\frac{1}{2e_2}\right)\delta e_2$$

$$+\left(\log 2e_3+1+\frac{1}{2e_3}\right)\delta e_3+\left(\log 3f_1+1+\frac{1}{2f_1}\right)\delta f_1+\left(\log f_2+1+\frac{1}{2f_2}\right)\delta f_2$$

$$+\left(\log f_3+1+\frac{1}{2f_3}\right)\delta f_3+\left(\log 3f_4+1+\frac{1}{2f_4}\right)\delta f_4=0.$$

Andererseits erhält man aus Bedingung (2)

$$\delta a_2=-\delta a_1,\ \delta b_2=-\delta b_1,\ \delta c_2=-\delta c_1,\ \delta d_2=-\delta d_1,$$
$$\delta e_2=-\delta e_1-\delta e_3,\ \delta f_3=-\delta f_1-\delta f_2-\delta f_4.$$

Durch Einsetzung dieser Beziehungen und Vernachlässigung von der sehr kleinen Grösse $1/2a_1$ gegen $\log a_1+1$ usw. erhält man

$$\left.\begin{aligned}\frac{\delta K}{K}&=\log\frac{a_1}{a_2}\delta a_1+\ldots.+\log\frac{d_1}{d_2}\delta d_1+\log\frac{2e_1}{e_2}\delta e_1+\log\frac{2e_3}{e_2}\delta e_3\\&+\log\frac{3f_1}{f_3}\delta f_1+\log\frac{f_2}{f_3}\delta f_2+\log\frac{3f_4}{f_3}\delta f_4=0.\end{aligned}\right\}\quad(3)$$

Aus Bedingung (1) folgt

$$\delta a_1+\delta b_1+\delta c_1+\delta d_1+2\delta e_1+\delta e_2+3\delta f_1+2\delta f_2+\delta f_3=0\ ;$$

aus Bedingung (2) folgt

$$\begin{aligned}\delta e_1+\delta e_2+\delta e_3\qquad\qquad&=0,\\ \delta f_1+\delta f_2+\delta f_3+\delta f_4&=0.\end{aligned}$$

Durch Subtrahieren der letzten zwei Gleichungen von der ersten haben wir

$$\delta a_1+\delta b_1+\delta c_1+\delta d_1+\delta e_1-\delta e_3+2\delta f_1+\delta f_2-\delta f_4=0.\qquad(4)$$

Multipliziert man (4) mit λ, einem unbestimmten Multiplikator und addiert dann zu (3), so erhält man

$$\frac{\delta K}{K}=\left(\log\frac{a_1}{a_2}+\lambda\right)\delta a_1+\ldots.+\left(\log\frac{d_1}{d_2}+\lambda\right)\delta d_1+\left(\log\frac{2e_1}{e_2}+\lambda\right)\delta e_1$$

$$\left.\begin{aligned}&+\left(log\frac{2e_3}{e_2}-\lambda\right)\delta e_3+\left(log\frac{3f_1}{f_3}+2\lambda\right)\delta f_1+\left(log\frac{f_2}{f_3}+\lambda\right)\delta f_2\\&+\left(log\frac{3f_4}{f_3}-\lambda\right)\delta f_4=0,\end{aligned}\right\}$$

woraus folgt

$$log\frac{a_1}{a_2}+\lambda=0,\ log\frac{b_1}{b_2}+\lambda=0,\ log\frac{c_1}{c_2}+\lambda=0,\ log\frac{d_1}{d_2}+\lambda=0, \tag{5_1}$$

$$log\frac{2e_1}{e_2}+\lambda=0,\ log\frac{2e_3}{e_2}-\lambda=0, \tag{5_2}$$

$$log\frac{3f_1}{f_3}+2\lambda=0,\ log\frac{f_2}{f_3}+\lambda=0,\ log\frac{3f_4}{f_3}-\lambda=0. \tag{5_3}$$

Die Gleichungen (5_1) und (5_2) und die letzten zwei von (5_3) geben

$$e^{-\lambda}=\frac{a_1}{a_2}=\frac{b_1}{b_2}=\frac{c_1}{c_2}=\frac{d_1}{d_2}=\frac{2e_1}{e_2}=\frac{e_2}{2e_3}=\frac{f_2}{f_3}=\frac{f_3}{3f_4}. \tag{6}$$

Die ersten zwei von (5_3) geben

$$\frac{3f_1}{f_3}=\frac{f_2^2}{f_3^2},$$

woraus folgt

$$\frac{3f_1}{f_2}=\frac{f_2}{f_3}.$$

Also haben wir

$$e^{-\lambda}=\frac{a_1}{a_2}=\frac{b_1}{b_2}=\frac{c_1}{c_2}=\frac{d_1}{d_2}=\frac{2e_1}{e_2}=\frac{e_2}{2e_3}=\frac{3f_1}{f_2}=\frac{f_2}{f_3}=\frac{f_3}{3f_4},$$

aus welcher Gleichung folgt

$$e^{-\lambda}=\frac{a_1+b_1+c_1+d_1+2e_1+e_2+3f_1+2f_2+f_3}{a_2+b_2+c_2+d_2+e_2+2e_3+f_2+2f_3+3f_4}.$$

Daher ist $e^{-\lambda}$ gemäss (1) gleich $\frac{m}{n}$.

Schliesslich haben wir

$$\frac{m}{n}=\frac{a_1}{a_2}=\frac{b_1}{b_2}=\frac{c_1}{c_2}=\frac{d_1}{d_2}=\frac{2e_1}{e_2}=\frac{e_2}{2e_3}=\frac{3f_1}{f_2}=\frac{f_2}{f_3}=\frac{f_3}{3f_4}. \tag{7}$$

Aus Gleichungen (2) und (7) ergibt sich die Anzahl der Ionengruppen:

$$a_1=\frac{m}{m+n}a, \qquad a_2=\frac{n}{m+n}a,$$

$$b_1=\frac{m}{m+n}b, \qquad b_2=\frac{n}{m+n}b,$$

$$c_1=\frac{m}{m+n}c, \qquad c_2=\frac{n}{m+n}c,$$

$$d_1=\frac{m}{m+n}d, \qquad d_2=\frac{n}{m+n}d,$$

$$e_1=\frac{m^2}{(m+n)^2}e, \qquad e_2=\frac{2mn}{(m+n)^2}e, \qquad e_3=\frac{n^2}{(m+n)^2}e,$$

$$f_1=\frac{m^3}{(m+n)^3}f, \quad f_2=\frac{3m^2n}{(m+n)^3}f, \quad f_3=\frac{3mn^2}{(m+n)^3}f, \quad f_4=\frac{n^3}{(m+n)^3}f.$$

Dass diese Verteilung von Chlor- und Bromionen die höchste Wahrscheinlichkeit besitzt, kann folgenderweise bewiesen werden. Wie oben erhalten, ist

$$\delta K=K\left[\left(\log a_1+1+\frac{1}{2a_1}\right)\delta a_1+\cdots\cdots+\left(\log 3f_4+1+\frac{1}{2f_4}\right)\delta f_4\right].$$

Folglich ist

$$\delta^2 K=\frac{(\delta K)^2}{K}+K\left[\left(\frac{1}{a_1}-\frac{1}{2a_1^2}\right)\left(\delta a_1\right)^2+\cdots\cdots+\left(\frac{1}{f_4}-\frac{1}{2f_4^2}\right)\left(\delta f_4\right)^2\right],$$

woraus man gleich ersiht, dass $\delta^2 K$ stets positiv ist. Also ist K minimal und θ deshalb maximal für die erhaltenen Werte der Ionengruppen. Diese Ionenverteilung ist sonach die wahrscheinlichste.

Zusammenfassung.

Es wurden am Beispiel der gemischten Lösung von $FeCl_3$, NaCl, HCl und NaBr die Konzentrationen aller möglichen Ionen and Ionengruppen nach statistischer Methode berechenet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. M. Chikashige für seine ständige Unterstützung und auch Herrn Prof. Dr. M. Sono für seine freundliche Durchsicht an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.