

# Ueber die Dissoziation mehratomiger Salze, II.

Von

**Nobuji Sasaki.**

(Eingegangen am 12. November 1924)

Die vorliegende Arbeit ist die Ergänzung der früher veröffentlichten.<sup>1</sup> Es handelt sich um die Änderung des Dissoziationszustandes einer mehratomigen Salzlösung von veränderlichem Volum mit konstantem Salzgehalt. Dieser Fall bezieht sich auf die molaren Eigenschaften der Ionen und derjenige der vorigen Arbeit auf die spezifischen.

Setzt man zu einer gewissen Menge  $\text{FeCl}_3$  enthaltenden Lösung eine Menge Lösungsmittel hinzu, so wird das Volum von  $V$  zu  $\varphi V$  oder  $V+v$  Lit. übergehen, und dementsprechend verändern sich die verschiedenen Ionenmengen (ausgedrückt in Molen) auf folgende Weise :

	Vor dem Zusatz	Nach dem Zusatz
$\text{Fe}^{\cdots}$	$a$	$\alpha a$ oder $a+x$
$\text{FeCl}^{\cdots}$	$b$	$\beta b$ " $b+y$
$\text{FeCl}_2$	$c$	$\gamma c$ " $c+z$
$\text{FeCl}_3$	$d$	$\delta d$ " $d-x-y-z$
$\text{Cl}'$	$e$	$\epsilon e$ " $e+3x+2y+z$ .

Die Gleichgewichtsgleichungen vor und nach der Volumänderung sind :

$$ae = K_1 V b,$$

$$be = K_2 V c,$$

$$ce = K_3 V d,$$

und

$$\alpha a \epsilon e = K_1 \varphi V \beta b,$$

<sup>1</sup> Mem. Coll. Sci. Kyoto, **8**, **1** (1924).

$$\begin{aligned}\beta b \varepsilon e &= K_2 \varphi V \gamma c, \\ \gamma c \varepsilon e &= K_3 \varphi V \delta d,\end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned}\frac{x}{a} + \frac{3x+2y+z}{e} - \frac{y}{b} &= \frac{v}{V}, \\ \frac{y}{b} + \frac{3x+2y+z}{e} - \frac{z}{c} &= \frac{v}{V}, \\ \frac{z}{c} + \frac{3x+2y+z}{e} + \frac{x+y+z}{d} &= \frac{v}{V},\end{aligned}$$

vorausgesetzt, dass  $v$  sehr klein ist (vgl. die vorige Arbeit). Aus diesen Gleichungen erhält man:

$$\alpha : \beta : \gamma : \delta = 1 : \varepsilon/\varphi : (\varepsilon/\varphi)^2 : (\varepsilon/\varphi)^3, \quad (A)$$

$$x = \frac{3d+2c+b}{bcd} \cdot \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{v}{V},$$

$$y = \frac{2d+c-a}{acd} \cdot \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{v}{V},$$

$$z = \frac{d-b-2a}{abd} \cdot \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{v}{V},$$

$$x+y+z = \frac{3ad+2bd+dc}{abcd} \cdot \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{v}{V},$$

$$3x+2y+z = \frac{a(b+4c+9d)+b(c+4d)+cd}{abcd} \cdot \frac{1}{\Delta} \cdot \frac{v}{V},$$

wobei  $\Delta$  wie in der vorigen Arbeit eine positive Menge ist.

Da  $x$  und  $x+y+z > 0$  sind, so muss  $\alpha > 1$  und  $\delta < 1$  und folglich  $\varepsilon/\varphi < 1$  sein. Also lehrt die Beziehung (A), dass beim Volumzuwachs die einfacheren Ionen verhältnismässig schneller als die komplexeren zunehmen. Das Vorzeichen von  $y$  und  $z$  ist also bei genügend konzentrierter Lösung positiv, und bei der fortwährenden Volumzunahme wird das von  $z$  zuerst und dann das von  $y$  negativ, da

$$c+2d-a = d-b-2a-(a+b+c+d) > d-b-2a$$

ist.

Aus dem bisher mathematisch Erläuterten folgt folgendes: Jede Volumzunahme führt stets das Dissozieren des kompliziertesten Moleküls  $\text{FeCl}_3$  und die Konzentrationszunahme des einfachsten Ions  $\text{Fe}^{+++}$  und des Anions  $\text{Cl}^-$  herbei. Die Konzentration der intermediären Ionen nimmt bei genügend konzentrierter Lösung auch zu; aber im Verlaufe der Volumzunahme wird die von  $\text{FeCl}_2$  ihr Maximum erreichen, um dann abzunehmen, während die von  $\text{FeCl}^+$  ihre Zunahme fortsetzt; aber bald wird sie auch ihr Maximum erreichen und dann mit den anderen komplexeren Ionen

abnehmen. An der Grenze der Volumzunahme wird die Lösung die komplexeren Ionen nicht mehr sondern nur  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{Cl}^-$  enthalten.<sup>1</sup>

Bei dieser Gelegenheit möchte ich gerne meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. M. Chikashige für seine freundlichste Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

---

<sup>1</sup> Vgl. R. Lorenz: Ueber das Leitvermögen mehrwertiger und mehrstufiger Elektrolyte, Z. anorg. u. allg. Chem., **106**, 67 (1919).