AUS DER PRAXIS DES PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN UNTERRICHTS.

Von R. Luther.

1. Die Vorzeichen in der Thermodynamik.

Jeder Anfänger, der sich mit den Grundlagen der Thermodynamik beschäftigt, wird die ausserordentliche Mannigfaltigkeit in der Bezeichnung der thermodynamischen Fundament McGrössen störend empfunden haben. Noch unangenehmer, nicht bloss für den Anfänger, sondern auch für den Vorgesrittenen ist die Verschiedenheit in den Vorzeichen, deren sich die einzelnen Autoren bedienen. Zur raschen Orientierung benutze ich in solchen Fällen die untenstehende Tabelle, die vielleicht auch für andere Fachgenossen von Vorteil sein kann.

Pädagogisch am bequemsten erscheint mir die Vorzeichenwahl der letztgenannten vier Autoren, da sie sämtliche Beträge einheitlich entweder ausschliesslich vom Standpunkt der Aussenwelt, oder ausschliesslich vom Standpunkt des Systems bilanziert. Die Haberschen Vorzeichen haben den grossen Vorteil, dass sie ausserdem in Uebereinstimmung stehen mit dem eingebürgerten Vorzeichen der Thermochemie.

2. Ableitung der Gesetze des osmotischen Druckes.

In den Lois d'equilibre chimique¹⁾ und in dem ersten deutschen Auszug²⁾ leitet van't Hoff das Avogadrosche und Gay-Lussacsche Gesetz für gelöste Gase ($p \cdot v = RT$) aus folgenden Prämissen ab:

1. Boyle-Gay-Lussac-Avogadro für Gase ($P \cdot V = RT$).

1) Deutsch von G. Bredig, Ostw. Klassiker.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 481 (1887).

2. Henry ($V/v = a = \text{konst.}$).

3. Pfeffer-Boyle für osmotischen Druck ($p \cdot v = b = \text{konst.}$).

In seinen bekannten Vorlesungen über theoretische Chemie, Heft 2, leitet van't Hoff auf Grund einer Korrespondenz mit Donnan die Gesetze des osmotischen Druckes ($p \cdot v = RT$) ohne Benutzung des Pfeffer-Boyleschen Gesetzes ab. Dieses ergibt sich vielmehr als Resultat. Dagegen macht van't Hoff im Laufe der Rechnungen implicite eine Annahme, die sich etwa folgendermaassen formulieren lässt: Für unendlich verdünnte Lösungen ist der osmotische Druck = 0, also

$$3a) \quad p_v = \infty = 0.$$

Die vollkommen richtige van't Hoff-Donnansche Ableitung ist erfahrungsmässig für den Anfänger wenig übersichtlich und meist schwer verständlich. Mir scheint folgende Ableitung, die ich in aller Kürze gebe, einfacher und übersichtlicher. Sie stützt sich auf die gleichen Prämissen, wie die zweite van't Hoffsche.

$$(1. \quad PV = RT; \quad 2. \quad \frac{V}{v} = \text{konst.}; \quad 3a) \quad p_v = \infty = 0).$$

Zunächst wird auf den selbstverständlichen Satz hingewiesen, dass der Inhalt einer geschlossenen Fläche sowohl als $\int y dx$, wie als $\int x dy$ ausgedrückt werden kann. Die Arbeit bei einem beliebigen Kreisprozesse ist also

$$A = \oint p \cdot dv = \oint v \cdot dp.$$

Letzteres Integral legen wir der Berechnung des ursprünglichen van't Hoffschen Kreisprozesses zu Grunde. Dieser isotherm reversible Kreisprozess besteht aus vier Operationen, die

		Wir (Aussenwelt, Reservoir) erhalten, System (Maschine) gibt ab:			Wir (Aussenwelt, Reservoir) geben ab, System (Maschine) erhält:		
		Energie	Wärme	Arbeit	Energie	Wärme	Arbeit
Clausius	Mech. Wärmethor.	$-dU$	$-dQ$	$+dW$	$+dU$	$+dQ$	$-dW$
Gibbs	Therm. Stud.	$-d\varepsilon$	$-dH$	$+dW$	$+d\varepsilon$	$+dH$	$-dW$
Helmholtz	Vorlesungen	$-dU$	$-dQ$	$+dA$	$+dU$	$+dQ$	$-dA$
Maxwell	Theorie d. Wärme	$-dE$	$-W$	$+A$	$+dE$	$+W$	$-A$
van't Hoff	Lois d'equil.		$-Q$	$+F$		$+Q$	$-F$
Nernst	Theor. Chem.	$+U$	$-Q$	$+A$	$-U$	$+Q$	$-A$
Duhem	Traité élément.	$-dU$	$+dQ$	$-d\bar{\varepsilon}$	$+dU$	$-dQ$	$+d\bar{\varepsilon}$
Planck	Thermodynamik	$-dU$	$-Q$	$-A$	$+dU$	$+Q$	$+A$
Helm	Math. Chem.	$-dE$	$-dQ$	$-dA$	$+dE$	$+dQ$	$+dA$
v. Oettingen	Therm. Bezieh.	$-dE$	$-dQ$	$-dS$	$+dE$	$+dQ$	$+dS$
Haber	Therm. Gase	$+dU$	$+q$	$+A$	$-U$	$-q$	$-A$

mittels Cylinder, Kolben und halbdurchlässiger Wände ausgeführt werden¹⁾.

1. Ein Mol Gas wird aus der Lösung in den Glasraum hinausgepresst, während der Gasdruck P und der osmotische Druck p konstant bleiben.

Gewinn und Leistung = 0.

2. Das Mol Gas wird verdünnt, bis der Druck um dp sinkt.

Gewinn = $V \cdot dp$.

3. Das Mol Gas wird bei konstantem Gasdruck $P + dP$ und konstantem osmotischen Druck $p + dp$ in die Lösung gepresst.

Gewinn und Leistung = 0.

4. Das gelöste Mol Gas wird konzentriert, bis der osmotische Druck um dp steigt.

Leistung = $v \cdot dp$.

Da der Kreisprozess isotherm und reversibel ist, so ist

$$v \cdot dp = V \cdot dP \text{ oder } dp = \frac{V}{v} dP.$$

Da nach Henry $\frac{V}{v} = \text{konst.}$, so erhält man durch Integration

$$p = \frac{VP}{v} + \text{Integrationskonst.}$$

Die Integrationskonstante muss wegen $p_{v=\infty} = 0$ ebenfalls = 0 sein, woraus sich das gesuchte Resultat ergibt

$$pv = P \cdot V = R \cdot T.$$

Es sei noch bemerkt, dass die Benutzung des obigen Hilfssatzes bei Kreisprozessen sehr häufig zu wesentlichen Vereinfachungen führt, da alle Operationen bei absolut konstantem Druck den Wert 0 ergeben. Das Differential $v \cdot dp$, resp. das Integral $\int v dp$, die ihrer Dimension nach, natürlich, Arbeiten sind, haben eine sehr einfache und anschauliche Bedeutung, worauf ich aber hier nicht näher eingehen will.

3. Ableitung der Reaktionsisotherme.

Bekanntlich hat van't Hoff zur Ableitung der Reaktionsisotherme, resp. zur isothermen Gewinnung der maximalen Arbeit, welche ein chemischer Vorgang liefern kann, einen Mechanismus mit Kolben und halbdurchlässigen Wänden erfunden, welcher die nötigen Operationen in sehr anschaulicher Form auszuführen erlaubt. In gewissen Fällen geht aber die Anschaulichkeit verloren, denn die erforderlichen Operationen mit Additions-Dissociationsvorgängen (z. B. $HCl(\text{Gas}) + NH_3(\text{Gas}) \rightarrow NH_4Cl(\text{Gas})$) scheinen im van't Hoff'schen Mechanismus im Prinzip nicht realisierbar zu sein. Man müsste nämlich im stande sein, aus dem Gleichgewichtsraum undissociierten NH_4Cl -Dampf mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand zu entfernen und diesen

Dampf für sich auf die gewünschte Konzentration bringen, ohne dass er während dieser Operationen dissociiert.

Nernst¹⁾ schreibt hierzu: „Ueber dies Bedenken hilft uns aber die Bemerkung hinweg, dass wir die betreffende Molekulgattung nur schnell genug dem Reaktionsgemische zu entziehen und in einen Zustand zu bringen brauchen, in welchem die Dissociation nicht mehr stattfindet, z. B. in einen Zustand starker Kondensation oder in ein nicht dissociierendes Lösungsmittel, wodurch der beschriebene Vorgang in einer für das Endresultat gänzlich belanglosen Weise modifiziert wird. Gibt man nur die Möglichkeit zu, dass man schnell genug zu operieren vermag, so ist der beschriebene Vorgang in allen Fällen realisierbar“. Ich glaube nicht, dass die Ueberführung in einen Zustand starker Kondensation oder in ein nichtdissociierendes Lösungsmittel die Bestimmung der maximalen Arbeit für die Reaktion

in ganz belangloser Weise modifiziert. Dagegen ist es vollkommen richtig, dass man durch genügend rasches Operieren NH_4Cl -Dampf, wenigstens vorübergehend, in modifiziertem Zustande erhalten kann. Die Realisierbarkeit des gewünschten Vorganges ist also durch die Konkurrenz der Operationsgeschwindigkeit und der chemischen Zerfallgeschwindigkeit bedingt. Da nun ein sehr rasches Operieren mit Kolben und Cylinder Reversibilität und Isothermie ausschliessen scheint, so kann die Realisierbarkeit des Vorganges nur dann in anschaulicher Weise gewährleistet sein, wenn man voraussetzt, dass die Dissociationsgeschwindigkeit willkürlich beliebig klein gemacht werden kann.

Ebenso wie Carnot für seinen Kreisprozess willkürlich die Temperatenausgleichsgeschwindigkeit durch „vollkommene“ Nichtleiter, resp. Leiter regelt, ebenso wie die Thermodynamik der Strahlung die Herstellung des stabilen Strahlungszustandes durch Verwendung von „vollkommenen“ Spiegeln u. s. w. nach Bedarf beliebig verlangsamt, so muss auch bei der Ableitung der Reaktionsisotherme über die chemische Reaktionsgeschwindigkeit frei verfügt werden können: Die Reaktionsgeschwindigkeit muss gross im Gleichgewichtsraum, klein in den dissociationsfähigen Gasen sein. Dies lässt sich durch ideale positive und negative Katalysatoren²⁾ erreichen. Wenngleich keineswegs für alle Reaktionen derartige Katalysatoren bekannt sind, so gibt es doch eine ganze Reihe von Fällen, wo katalytische Reaktionsbeschleunigungen und -hemmungen bereits gefunden sind. Eine Extrapolation auf noch unbekannte Fälle ist ebenso

1) Theor. Chemie, 4. Aufl., S. 633.

2) Vergl. Gibbs, Thermodyn. Studien, S. 168.

1) Vergl. Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 488 (1887).

berechtigt oder unberechtigt, wie die Annahme halbdurchlässiger Wände für solche Stoffe, für die derartige Wände bisher noch nicht experimentell realisiert sind. Gerade in dem gewählten Beispiel $HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4Cl$ ist nun ein entsprechender Katalysator in Gestalt von Wasserdampf bekannt. Eine Spur Wasserdampf im Gleichgewichtsraum, eine Wand, die nur NH_4Cl -Dampf, aber keine Spur H_2O -Dampf durchlässt, würden es ermöglichen, dass sämtliche Operationen gedanklich bequem realisierbar erscheinen.

Auch die von Turbaba¹⁾ sowie Hollmann²⁾ untersuchte gegenseitige Umwandlung von Acetaldehyd in Paraldehyd ist ein pädagogisch gutes Beispiel.

4. Symbasie und Antibasie.

Man ist in der Sprache und in der Schrift sehr häufig gezwungen, etwa folgende Ausdrücke zu benutzen: Die Grösse y wächst mit wachsendem x , oder die Aenderung von y ist gleichsinnig mit der von x , oder zwischen den Grössen y und x besteht ein Parallelismus u. s. w. In allen diesen Fällen wird über die spezielle Art der Funktion zwischen x und y nichts aus-

gesagt, wohl aber wird mehr behauptet, als dass überhaupt eine Beziehung besteht. An Stelle der obigen schleppenden und manchmal zweideutigen Ausdrücke schlage ich vor, eine derartige funktionale Verknüpfung, die durch einen positiven Wert von $\frac{dy}{dx}$ und $\frac{dx}{dy}$ charakterisiert ist, mit dem Ausdruck Symbasie, die Grössen y und x selbst symbat zu bezeichnen, dagegen von Antibasie zu reden, resp. die Grössen y und x antibat zu nennen, wenn $\frac{dy}{dx}$ und $\frac{dx}{dy}$ negativ sind. Ich glaube, dass die vorgeschlagenen Ausdrücke einem vorhandenen Bedürfnis entgegenkommen, denn wiederholt wird in Ermangelung eines passenden Ausdrucks von angenäherter oder qualitativer Proportionalität, mitunter von Proportionalität schlechtweg gesprochen, wo nur Symbasie gemeint ist. Die vorgeschlagenen, dem Griechischen entnommenen Ausdrücke sind bequemer als die gleichsinnigen lateinischen: *concrecent*, *contracrescent*.

Die Einführung eines besonderen Symbols für symbate und antibate Abhängigkeit erscheint überflüssig, wohl aber macht sich manchmal das Bedürfnis geltend, ein Symbol für den Ausdruck: „Die Grösse y ist unabhängig von x “ zu besitzen.

Leipzig, Januar 1906.

(Eingegangen: 16. Januar.)

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 505 (1901).

2) Ebenda **43**, 129 (1903).

KOLORIMETRISCHE AFFINITÄTSMESSUNGEN.

Von Eduard Salm.

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.)

ie Kenntnis der Dissociationskonstanten der Säuren und Basen hat in neuerer Zeit eine erhebliche theoretische und praktische Bedeutung erlangt. Zur Bestimmung dieser wichtigen Grössen ist denn auch eine ganze Reihe von Methoden ausgearbeitet worden, welche aber alle mehr oder weniger zeitraubend und beschränkt in ihrer Anwendbarkeit sind.

Ein einfaches Verfahren zur quantitativen Messung des H' -Ionengehaltes¹⁾ einer Lösung auf kolorimetrischem Wege beruht auf den Farbenänderungen, welche die als Indikatoren in der Acidimetrie und Alkalimetrie gebräuchlichen Stoffe in Lösungen verschiedener H' -Konzentration aufweisen²⁾. Der Farbenumschlag verschiedener Indikatoren wird gemäss ihrer

verschiedenen Stärke bei sehr verschiedenem H' -Gehalt erfolgen, so dass diese für jede Reaktionsstufe charakteristischen Indikatorfärbungen sehr bequem zur Bestimmung des Grades der Acidität oder Alkaleszenz einer Lösung verwendet werden können.

Zur Ausführung der Messungen nach diesem kolorimetrischen Prinzip bedarf man einer lückenlosen Serie von genau definierten Vergleichslösungen. Das Gesamtgebiet aller in wässriger Lösung vorkommenden Reaktionsstufen liegt nach den Kohlrauschschen Messungen an bestleitender Salzsäure und bestleitender Kalilauge¹⁾ ungefähr zwischen den Grenzen 2 n. H' und 2 n. $OH' = 5 \times 10^{-15}$ n. H' . Zur Herstellung einer Vergleichsskala hat Friedenthal dieses Intervall in 17 nach absteigenden Zehnerpotenzen des H' -Ionengehaltes geordnete Stufen eingeteilt. Die Richtigkeit der verschiedenen Stufen ist durch Gaskettenmessungen²⁾ in um-

1) Es wird sich empfehlen, die absolute Reaktion einer Lösung der Einfachheit halber auch in alkalischen Medien durch die Konzentration der Wasserstoffionen auszudrücken.

2) Friedenthal, Z. f. Elektroch. **10**, 114 (1904); Salm, ebenda 342.

1) Siehe Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, S. 154 u. 158.

2) Vergl. Z. f. Elektroch. **10**, 342 (1904).