



F. Wald:

53 1895

Genesis zákonů stoechiometrických.

II. Nástin teorie obecně.

Listy Chemicke, Ročník XIX, rok 1895, str. 253-255.

Zapůjčeno z knihovny.

Kuřim 1956.

notul 3. XI. 56 F.

Bila' lepe

Barozna de spinu FW, kladce

22. 2. 50

Z. f. physik. Ch. XVIII. 3. S. 337 - 375.
Willh. Engelmann Leipzig.

1895

Die Genesis der Stöchiometrischen
Grundgesetze I

10

~~1895~~
10

Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze¹⁾.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

(Mit 1 Figur im Text.)

I. Seit einiger Zeit mehren sich die Zweifel an der Nützlichkeit

Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze¹⁾.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

(Mit 1 Figur im Text.)

I. Seit einiger Zeit mehren sich die Zweifel an der Nützlichkeit der atomistischen Hypothese und drängen sich energetische Betrachtungen an deren Stelle; doch scheint diese Hypothese derzeit noch für das Verständnis chemischer Erscheinungen unentbehrlich zu sein.

Vorliegende Studien sind mit der bestimmten Absicht unternommen worden, die Atomhypothese gerade auf chemischem Gebiete durch Erwägungen zu ersetzen, welche einerseits auf die beiden Hauptsätze der Thermodynamik gestützt wären, andererseits aber auf die Eigentümlichkeiten der chemischen Untersuchungsmethoden Bedacht nehmen würden. Neben den quantitativen Beziehungen waren also auch die Gesetze von Dulong-Petit, Avogadro und Faraday, sowie die vielen Beziehungen abzuleiten, welche Prof. Ostwald sämtlich in den Begriff stöchiometrischer Gesetze aufgenommen hat.

Dieses umfangreiche Programm findet hier nur zum geringsten Teile eine, wie mir allerdings scheint, befriedigende Lösung; obwohl ich dem Problem seit nahe drei Jahren jede freie Minute geopfert habe, bin ich doch erst in der letzten Zeit der Schwierigkeiten Herr geworden. Ich hätte daher kaum Anlass jetzt schon zur Publikation meiner Ergebnisse zu schreiten, wenn ich nicht zur Überzeugung gekommen wäre, dass ich zwar unzweifelhaft in den Besitz der richtigen Grundlagen zur vollständigen Lösung des Problems gelangt sei, dass aber eine Prüfung meines Gedankenganges durch geübtere Mathematiker für die Weiterentwicklung meiner Theorie von grösstem Werte wäre. Die zu überwindenden Schwierigkeiten hafteten wohl nur zum geringsten Teile dem Problem selbst an, sondern entstammten wesentlich meiner ungenügenden mathematischen Vorbildung. Es handelt sich hier um eine sehr lange Reihe von Deduktionen; je länger aber eine Schlussreihe ist, desto folgenschwieriger macht sich der geringste Fehler geltend; oft führt eine kaum merkliche Nuance in der Auffassung schliesslich

¹⁾ Listy Chemické, Jahrgang XVII, XVIII und XIX.

zu unhaltbaren Resultaten. Unzählige Male musste ich meine Betrachtungen vom ersten Anfang an wiederholen, bevor es mir gelang jeden Fehlschluss mit einiger Sicherheit zu vermeiden.

Es hat seit Dalton zu keiner Zeit an Versuchen gefehlt die Atomhypothese entbehrlich zu machen, und man könnte wohl diesen Umstand als Beweis anführen, dass diese Hypothese den menschlichen Geist nicht befriedigen kann. Allein soweit mir derartige Versuche bekannt geworden sind, tragen sie sämtlich das Merkmal eines kühnen Gedankenfluges, ja ich möchte sagen des Leichtsinnes. Schwierigkeiten existieren für die meisten Autoren, welche sich mit dem Problem befasst haben, überhaupt nicht, ihnen ist alles klar und deutlich, nur im Leserkreise finden sich keine Anhänger.

Von diesem Optimismus weiss ich mich so weit frei, als dies mit positivem Schaffen überhaupt verträglich ist. Ich hatte ein grosses Vertrauen in die Stichhaltigkeit meiner Anschauungen nötig, um mich durch die Misserfolge nicht abschrecken zu lassen, allein ich übersah auch nie, was noch zu thun bleibt, und gebe daher auch auf viele Fragen keine Antwort.

Es ist mir von befreundeter Seite (freilich zu einer Zeit, wo meine Studien noch sehr wenig versprechende Resultate gegeben hatten) eingewendet worden, dass es überhaupt hoffnungslos sei aus der Thermodynamik chemische Gesetze deduzieren zu wollen, da sich physikalische und chemische Erscheinungen den Gesetzen der Thermodynamik gemeinsam unterordnen. Indessen lag hier ein (vielleicht von mir selbst verschuldetes) Missverständnis vor, denn ich will die Eigentümlichkeiten der chemischen Phasensysteme mit Hilfe der Thermodynamik zur Ableitung der bekannten Beziehungen verwerten.

Diese eben betonten Eigentümlichkeiten der chemischen Untersuchungsmethoden sowie der chemischen Phasensysteme selbst sind indessen bislang noch niemals in solcher Form dargelegt worden, dass sie ohne weiteres die Grundlage für fernere Untersuchungen abgeben könnten; obwohl sie jedem Chemiker bekannt sein müssen, werden sie doch mehr empfunden als durchblickt, und es dürfte daher schon der blosse Versuch sie klar zu formulieren nicht ohne Wert sein.

Ich wage es nun meine Ansicht über den Ursprung der chemischen Grundgesetze in den (für jeden Atomistiker grausamen) Satz zusammenzufassen, dass der Chemiker die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen in seine Phasensysteme selbst hineinpräpariert; den naheliegenden Einwand, dass die Natur auch chemische Verbindungen erzeuge, weise ich dadurch ab, dass ich erstens die Seltenheit wirklich

„chemisch reiner“ Substanzen in der Natur betone, zweitens aber indem ich darlege, wie jene Vorgänge in der Natur, durch welche chemische Verbindungen erzeugt werden, eine unverkennbare Ähnlichkeit mit der Laboratoriumsarbeit aufweisen.

Den Anstoss zu diesen auf den ersten Anblick ganz undiskutierbaren Ansichten erhielt ich bei meinen Studien über den Berthelotschen Satz des Arbeitsmaximums. Seitdem Berthelot seinen lange verteidigten Standpunkt zu gunsten des Entropiesatzes aufgegeben hat, haben diese Studien wohl alles aktuelle Interesse verloren; indessen dürfte die Darlegung meiner diesbezüglichen Resultate im Zusammenhange mit meinen weiteren Ausführungen doch nicht ganz überflüssig sein. Die natürlichen chemischen Rohstoffe befinden sich mit sehr geringen Ausnahmen im Zustande des Entropiemaximums, d. h. ihr gegenwärtiger Zustand entspricht dem definitiven Gleichgewichtszustande. Durch die Sonnenstrahlung ist uns allerdings auch die erwähnte Ausnahme von obiger Regel gegeben, indem in der Pflanzenwelt einerseits Sauerstoff auftritt, anderseits Kohlenstoffverbindungen entstehen, welche zusammen unter Wärmeentwicklung in den Gleichgewichtszustand übergehen.

Diese Wärmeentwicklung resp. die sie begleitende Temperaturerhöhung liefert nun sowohl der chemischen Grossindustrie als dem im Laboratorium experimentierenden Chemiker das Universalmittel zur Hervorbringung von Reaktionen jener Rohstoffe, welche sonst zu keiner Reaktion geneigt sind. Nach thermodynamischen Grundsätzen erfolgen durch Temperaturerhöhung erzwungene Reaktionen unter Wärmebindung und die bei späterer Anwendung der Produkte stattfindende Rückkehr in den Anfangszustand selbstverständlich unter Wärmeentwicklung: würden wir uns mit derselben Konsequenz, mit welcher wir zum Brennstoff greifen, einer Kältemaschine bedienen, so wäre das genaue Gegenteil des alten Berthelotschen Satzes Regel, wir hätten einen Satz vom Arbeitsminimum aufstellen sehen, und können uns hinzudenken, welche Konsequenzen er für die Ansichten über die Fernwirkungen der hypothetischen Moleküle gehabt hätte¹⁾. Man ist gar nicht imstande sich den Zustand der Chemie auszumalen, den sie bei vollständigem Ersatz der Wärmequellen durch Kältequellen annehmen müsste.

II. Nach diesem Ergebnis erschien es mir begreiflicherweise nicht mehr gewagt anzunehmen, dass irgend eine andere Änderung in der gewohnten Präparationsweise der Chemikalien eine totale Umwälzung

¹⁾ Rozpravy České Akademie I, číslo 43 (1892) und Listy Chemické 17, 113.

in den gewohnten Resultaten zur Folge haben könnte. Die Chemie ist unzweifelhaft eine Wissenschaft der Präparate, und an ihren Gesetzen hat die Präparationsweise mindestens denselben Anteil wie die Natur selbst.

Es war indessen schwer, einen Punkt zu finden, von welchem aus diese Ansicht geltend gemacht werden könnte.

Ich erinnerte mich zunächst der bekannten Dissociationsformeln für Gasgemische; man kann sich vorstellen, dass z. B. dissociierender Wasserdampf in einem Gefässe mit halbdurchlässigen Wänden umgeben ist, und kann sich denken, dass durch diese Wände hindurch die chemischen Bestandteile, Wasserstoff und Sauerstoff, in beliebigen Mengen und auf umkehrbarem Wege bewegt werden können. Die Thermodynamik gestattet auch die Vorgänge, welche dadurch veranlasst würden, rechnerisch zu verfolgen.

Nun sind diese halbdurchlässigen Wände denn doch nur eine Fiktion, und ich glaubte mich berechtigt auch einmal solche Wände anzunehmen, welche die Bestandteile *H* und *O* gemeinsam, und zwar in einem beliebigen, wenn auch bestimmten Verhältnisse durchlassen. Es zeigte sich, dass diese Annahme auf keinerlei Widersprüche führt; man darf also in der dissociierenden Masse Bestandteile annehmen, welche keineswegs mit den chemischen Bestandteilen identisch sind, aber es ergab sich, dass dann diese „Bestandteile“ nicht mehr dem Gay-Lussac-Boyleschen Gesetze und noch viel weniger dem Avogadroschen Gesetze folgen könnten.

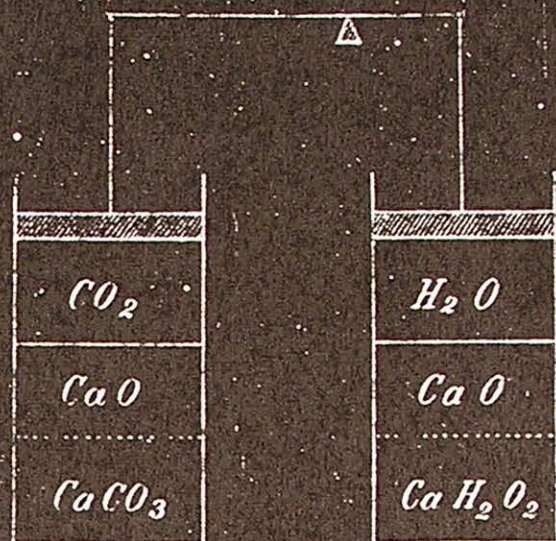
Ich kam daher zur Überzeugung, dass die stöchiometrischen Gesetze mit den Gasgesetzen ursächlich verknüpft sind, und dass man auf jene kommen müsste, wenn man auf irgend einem Wege aus der Thermodynamik das Gesetz $pv = RT$ abzuleiten vermöchte.

Wir werden weiter sehen, dass sich diese Idee vom Zusammenhange der Zustandsgleichungen der chemischen Präparate mit ihren stöchiometrischen Beziehungen als sehr brauchbar erwiesen hat.

Den ersten Schritt auf diesem Wege zu den Quellen der stöchiometrischen Gesetze bildete dann folgende Überlegung: Bei höherer Temperatur dissociiert sowohl Calciumkarbonat als Calciumhydroxyd, und die gasförmigen Produkte nehmen eine (mit der Temperatur in bekannter und gesetzmässiger Weise variable) Gleichgewichtsspannung an.

Man denke sich nun bei einer gegebenen, konstanten Temperatur jeden der genannten Körper in einem besonderen Cylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen, und diese beiden Kolben durch einen Balancier mit solchem Verhältnis der Hebelarme verbunden, dass die

Drücke an den Kolben sich genau das Gleichgewicht halten. Durch eine Verschiebung der Kolben wird man dann nach Belieben Karbonat zersetzen und Hydroxyd bilden, oder aber umgekehrt Hydroxyd zersetzen und Karbonat bilden können, ohne dass hierzu eine Arbeitsleistung erforderlich wäre: das System ist ja im indifferenten Gleichgewichte. Es fragt sich nun, wie sich die Kalkmengen zu einander verhalten, welche sich bei diesen Prozessen in beiden Cylindern umsetzen: sind dieselben identisch oder verschieden? Auf den ersten Blick erscheint es wenigstens dem Chemiker (wenn auch nicht dem



Physiker) klar, dass sie gleich sein müssen, weil sonst beliebige Mengen Calciumoxyd ohne Arbeitsleistung zu erzeugen wären; nur müsste dann freilich eines von den Gasen zum Kalk eine grössere Verwandtschaft haben als das andere — von einer Verwandtschaft kann aber bei der Dissociationsspannung überhaupt keine Rede sein.

Es erscheint daher als chemisches Axiom, dass bei der angegebenen Anordnung die Menge freien Calciumoxydes ungeändert bleibt, und dass also allgemein die umkehrbare Substitution ohne Arbeitsleistung stattfindet.

Man könnte wohl einwenden, dass im vorliegenden Falle der gezogene Schluss gerade dem Chemiker so nahe liegt, weil er das sogenannte Gesetz von Avogadro genau kennt. Indessen deckt sich derselbe keineswegs streng mit dem Satze, dass $p_1 v_1 = p_2 v_2$ für äquivalente Mengen ist, weil bei den fraglichen Arbeitsleistungen auch noch die Volumänderungen der festen Phase, des Kalkes, beim Übergang in die Verbindung zu berücksichtigen sind.

In diesen kleinen Volumkorrekturen könnte man sehr wohl die Quelle jener unvermeidlichen, kleinen Berichtigungen des Gasgesetzes $p v = R T$ erblicken, welche wir auf die Attraktion der Moleküle sowie ihre eigene Raumerfüllung zurückzuführen gewohnt sind.

Analysiert man indessen die betrachteten Vorgänge genauer, so findet man, dass der Entropiesatz an und für sich sehr wohl mit der Annahme verträglich ist, dass die Substitution des Kohlendioxydes durch Wasserdampf in den bezüglichen Kalkverbindungen mit einer positiven oder negativen Arbeitsleistung verbunden sei; zu einem klaren Wider-

spruche mit irgend einem bekannten chemischen Grundsatz wird man auch nicht leicht geführt, und so bleibt der Schluss, dass die fragliche Substitution ohne Arbeitsleistung verlaufen müsse, ohne strenge Begründung. Der Chemiker findet ihn so lange selbstverständlich, als er sich bloss von seinen Erfahrungen leiten lässt; es ergeht ihm ähnlich wie dem Mechaniker vor der Kenntnis des Energiesatzes, indem ganz plausible und höchst wahrscheinlich richtige Sätze sich unbeweisbar zeigen.

Nimmt man indessen an, die Substitution verlaufe ohne Arbeitsleistung, so wird man leicht auf das Gesetz der einfachen Proportionen geführt, wenn man z. B. die analogen Magnesiumverbindungen heranzieht und auch Substitutionen des Kalkes durch Magnesia in den Karbonaten resp. Hydroxyden betrachtet. Ich glaube indessen, diese Erwägungen übergehen zu können, da sie einerseits leicht auszuführen sind, andererseits aber kaum als bindend angesehen werden können.

III. So stand ich nun vor der Aufgabe, jene spezifisch chemischen Sätze oder Axiome aufzufinden, welche durch die lange Praxis zwar Eigentum eines jeden Chemikers werden, aber bisher keine physikalisch verwertbare Formulierung gefunden haben. Wodurch unterscheidet sich ein Phasensystem, welches aus lauter chemischen Verbindungen gebildet ist, von einem Phasensystem im allgemeinen?

Durch diese Art der Fragestellung ist wohl auch schon meine Auffassung des Gegenstandes angedeutet: Ich kann „chemische“ Phasensysteme nur als einen speziellen Fall der Phasensysteme überhaupt gelten lassen. Beginnt der Chemiker mit natürlichen Rohstoffen zu operieren, so unterliegen die so gebildeten Phasensysteme den bekannten thermodynamischen Sätzen. Allein mit diesen Stoffen stellt sich der Chemiker nicht zufrieden, er sucht „chemisch reine“ „beständige“ „wohl charakterisierte“ Substanzen; er findet sie auch, scheidet sie ab und bringt sie in neue und neue Wechselwirkungen. Natürlich gelten die allgemeinen Phasengesetze für diese Substanzen immer noch, aber neben ihnen machen sich neue Beziehungen geltend, welche durch die Auswahl des Untersuchungsmaterials veranlasst wurden.

Damit wurde ich allerdings zur Ansicht geführt, dass die ganze Chemie eigentlich ein Kunstprodukt ihrer Adepten sei, allein man darf nicht übersehen, dass das Studium der Phasensysteme aus unbekannten Rohstoffen eine durch ihren Umfang geradezu unlösbare Aufgabe sei; musste die Auswahl des Chemikers unter den Substanzen, die er in sein System aufzunehmen beliebt, zunächst als eine willkürliche

bezeichnet werden, so kann doch nicht geleugnet werden, dass sie eine überaus zweckmässige sei, und es ist nicht anzunehmen, dass sie in absehbarer Zeit durch eine bessere zu ersetzen wäre. Jede Wissenschaft beginnt mit einer Auswahl der zu lösenden Fragen, und natürlich finden zunächst stets die leichtesten Probleme ihre Erledigung. Welche Phasen eines beliebigen Phasensystems erfreuen sich nun der vorzugsweisen Aufmerksamkeit des Chemikers?

In dieser Allgemeinheit ist die gestellte Frage wohl nicht ganz leicht zu beantworten; ich glaube auch, dass sich diese Frage bisher noch nie ein Chemiker vorgelegt hat, sondern sich vielmehr stets frisch darauf losarbeitend von seinem Instinkt hat leiten lassen. Vielleicht ist es auch dieser Umstand, welcher Angehörigen anderer Wissensgebiete die Chemie als eine so fremdartige Wissenschaft erscheinen lässt: Wem das „chemische Gefühl“ abgeht, der findet sich weder in den chemischen Arbeiten noch in ihren Resultaten zurecht.

Die Darstellung eines chemischen Präparates von tadelloser Beschaffenheit ist meist eine so überaus komplizierte und langwierige Arbeit, dass man den Leitfaden sehr leicht verliert. Indessen tritt die auffallendste Eigentümlichkeit chemischer Individuen vielleicht in keinem Falle so klar zu Tage wie bei den bekannten Versuchen über die Dampfspannung krystallwasserhaltiger Salze, sowie der Verbindungen mit gasförmiger Komponente überhaupt. Sobald die nicht flüchtige Komponente der Verbindung „gesättigt“ ist, bringt weder eine Temperaturänderung noch eine Druckerhöhung eine Änderung der Zusammensetzung zustande. Es ist gewiss nicht neu, dass chemische Verbindungen auch unter variablen Umständen eine konstante Zusammensetzung behalten; ebenso bekannt ist es, dass andere Phasensysteme in diesem Punkte sich von den chemischen vollkommen unterscheiden. Allein das wesentliche Moment meiner Auffassung liegt eben darin, dass ich jenes Verhalten der Chemikalien nicht als durch ein Naturgesetz gegeben betrachte: Es giebt Phasensysteme, in welchen einzelne Phasen eine variable, andere eine konstante Zusammensetzung aufweisen; der zweite Fall ist ebenso möglich wie der erste, er ist höchstens seltener, weil minder wahrscheinlich. Die Phasen von variabler Zusammensetzung werden aber vom Chemiker ignoriert, jene von konstanter Zusammensetzung speziell studiert. Man kann auf allen möglichen Flächen Striche ziehen und Figuren erzeugen; aber die Geometrie beginnt mit dem Studium der einfachsten, geradlinigen, ebenen Figuren. Ebenso muss das Studium der Phasen mit jenen begonnen werden, welche die grösste Beständigkeit, die kleinsten Veränderungen aufweisen. Nur ist

es unrecht die Konstanz der Zusammensetzung bei den chemischen Verbindungen als eine Art natürlichen Adel anzusehen; mir war es zeitlebens sonderbar vorgekommen, dass die Natur so genau Chemie studiert und gerade nur chemischen Verbindungen (und keinen anderen) eine konstante Zusammensetzung erteilt hat.

Der alte historische Streit zwischen Proust und Berthollet erscheint damit allerdings in einem besonderen Lichte. Die von beiden Seiten ins Feld geführten Thatsachen sind heute noch richtig, und die Ansichten von Berthollet genossen gegenwärtig ein höheres Ansehen als jemals. Der Streit drehte sich eigentlich nur darum, ob die Chemie ihre Aufgabe im Studium der Gesamtheit aller möglichen Mischungsprozesse suchen oder aber sich auf eine Auswahl von besonders auffallenden Erscheinungen beschränken solle. Indem Proust nachwies, dass Fälle von konstanter Zusammensetzung viel häufiger vorkämen, als a priori zu vermuten wäre, lenkte er die Chemie in ihre jetzigen Bahnen.

Nach diesen Darlegungen erscheint die Zusammensetzung chemischer Verbindungen im Prinzipie ebenso variabel wie diejenige anderer Phasen; die praktische Konstanz derselben muss auf besondere Umstände zurückgeführt werden.

IV. Bekanntlich kommen auch im Gebiete der physikalischen Mischungsprozesse Fälle von konstanter Zusammensetzung, allerdings nur in einem unendlich kleinen Intervalle vor. Es existiert beispielsweise bei manchen Salzen ein Maximum oder Minimum der Löslichkeit bei bestimmter Temperatur; bei einer unendlich kleinen Temperaturänderung nächst jener Temperatur bleibt also die Zusammensetzung der Lösung konstant. Der Entropiesatz fordert in diesem Falle bei konstanter Wassermenge die Beziehung

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t \partial s} = 0$$

wo U die Energie des Systems, t die Temperatur und s die gelöste Salzmenge darstellt.

Ich versuchte nun in analoger Weise den oben berührten Fall chemischer Verbindungen mit gasförmiger Komponente zu behandeln und habe meine Studien darüber in böhmischer Sprache publiziert.¹⁾ Es gelang mir auf diesem Wege die einfachen stöchiometrischen Proportionen abzuleiten, doch vermochte ich weder zu den multiplen Propor-

¹⁾ Listy Chemické 18, 1 (1894).

tionen vorzudringen, noch konnte ich mich später der Überzeugung verschliessen, dass ein weiterer Ausbau der Theorie nach dieser Richtung auf Widersprüche oder wenigstens Schwierigkeiten führt. Wenn die Zusammensetzung des Calciumkarbonates in Berührung mit Kohlendioxyd konstant bleiben soll, obwohl der Druck variiert (natürlich aber grösser oder mindestens der Dissociationsspannung gleich bleibt), so müsste das Volumen des durch Dioxydaufnahme veränderten Karbonates gleich sein dem ursprünglichen Volumen plus dem Volumen des aufgenommenen Dioxydes; dieses Volumen ist aber variabel und überdies sehr gross. Ist ein indifferentes Gas zugegen, so entstehen unübersichtliche Komplikationen, und legt man sich die Frage vor, wie die Indifferenz des Karbonates in Berührung mit dem festen Calciumoxyd (statt der gasförmigen Kohlensäure) zu erklären sei, so kommt man auf demselben Wege auf ganz andere, sehr kleine Volumenänderungen des (in seiner Zusammensetzung veränderten) Karbonates. Es müsste also die hypothetische Volumenkurve des Karbonates von veränderlicher Zusammensetzung bei der normalen Zusammensetzung einen ungemein scharfen Knick besitzen. Wenn nun auch diese Ergebnisse nicht unbedingt falsch sein mussten, so schien es mir doch gewagt zu sein, zur Erklärung der stöchiometrischen Gesetze so sonderbare Annahmen ohne tiefere Begründung heranzuziehen.

Übrigens konnte ich mir nicht verhehlen, dass es sich nicht eigentlich um ein Maximum-Minimumproblem handle, da die Zusammensetzung chemischer Verbindungen bei endlichen Parametervariationen konstant bleibt, nicht bloss bei gewissen Werten derselben.

Der Misserfolg konnte also keinen Zweifel an der Richtigkeit und Erspriesslichkeit meiner oben dargelegten Ansichten aufkommen lassen, da ich ihn doch ganz auf Rechnung meiner mathematischen Unbeholfenheit, die ja leider allen Chemikern mehr oder weniger (gewöhnlich aber das erstere) eigen ist, setzen durfte.

Nur in einer Hinsicht lagen Anzeichen für die Meinung vor, dass in den thatsächlichen Verhältnissen selbst die Wurzel für die stöchiometrischen Gesetze gegeben ist. Es wurde oben erwähnt, dass Proust gegen Berthollet bewies, dass die konstante Zusammensetzung von Mischungen viel häufiger vorkomme, als vermutet werden konnte. Indessen liess sich dieser Umstand leicht auf die Thatsache zurückführen, dass feste Körper andere nur in sehr geringem Grade in Mischung aufnehmen; als van't Hoff vor einigen Jahren seine Idee von „festen Lösungen“ entwickelte, machte dieselbe wohl auf alle Leser den Eindruck einer grossen Überraschung, und diese konnte doch nur aus der

festgewurzelten Meinung entspringen, dass sich feste Körper niemals mischen. Jedenfalls sind solche Fälle ziemlich selten, und da schliesslich fast jede Analyse auf der Überführung gewisser Bestandteile in den festen, bequem wägbaren und abscheidbaren Aggregationszustand beruht, so konnte das häufige Vorkommen konstanter Zusammensetzung nicht mehr besonderes Gewicht beanspruchen. Ich durfte daher den Gedanken, dass die Auswahl der Präparate Ursache ihrer stöchiometrischen Beziehungen sei, als wohlberechtigt beibehalten, und er darf mindestens als heuristisches Prinzip Geltung beanspruchen.

V. Es war nun naheliegend, zu untersuchen, wie sich die Phasentheorie gestalten müsste, wenn jenes Prinzip zum Ausgangspunkte genommen würde, und als Kodex der Phasenlehre kam natürlich nur das klassische Werk von J. W. Gibbs in Frage, für dessen deutsche Übersetzung Prof. Ostwald der grösste Dank gebührt.

Würde man die Frage aufwerfen, welches das schönste und überraschendste Ergebnis dieser thermodynamischen Studien sei, so dürfte zweifellos mit dem Hinweise auf die Phasenregel geantwortet werden. Setzt man die Anzahl der unabhängig variablen chemischen Bestandteile eines Phasensystems gleich n , die Anzahl der unabhängigen physikalischen Parameter gleich k und die Anzahl der Phasen gleich r , so ist bekanntlich die Anzahl der unabhängigen Variationen v des ganzen Systems $v = n + k - r$. Gewöhnlich ist $k = 2$.

Was bei diesem Gesetze zunächst auffällt, ist gewiss die ausserordentliche Einfachheit desselben, und diese brachte mich zur Überzeugung, dass das Gesetz selbst entgegen der allgemeinen Ansicht unmöglich neu sein könne. Es schien mir undenkbar, dass eine durchgreifende Gesetzmässigkeit vom Range der Gibbsschen Phasenregel der Beobachtung entgehen konnte, wenn sie so einfach lautet, denn man müsste an derersprießlichkeit der induktiven Forschungsmethode zweifeln, wenn man zugeben wollte, dass dieselbe imstande wäre, das Statthaben einer solchen Gesetzmässigkeit zu übersehen.

Ich hielt es daher a priori für sicher, dass die Chemie in irgend einer Form längst die Phasenregel erkannt und angewendet habe, wenn dies auch nicht auf den ersten Blick ersichtlich sei; es erschien mir wahrscheinlich, dass sich die Phasenregel in ihrer empirischen Form in einen oder mehrere Sätze versteckte, die den Chemikern seit langer Zeit als so selbstverständlich gelten, dass sie kaum jemals als besondere Wahrheiten formuliert worden sind.

Diese Vermutungen haben sich als richtig erwiesen, und sollen in den folgenden Zeilen begründet werden.

Gibbs setzt in seinen Deduktionen die Anzahl der chemischen Bestandteile als gegeben und bekannt voraus; gerade über diese Anzahl befindet sich aber die Chemie oft im Zweifel, ja geradezu im Irrtum. Die Chemie hat fast ein Jahrhundert hindurch das Argon im atmosphärischen Stickstoff übersehen, und ist derzeit noch ungewiss darüber, ob dieses Argon ein neues Element oder bloss eine Modifikation des Stickstoffes ist; bei den seltenen Erden existieren über die Anzahl der Bestandteile die widersprechendsten Angaben. Ist in diesen Fällen etwa die Gibbssche Phasenregel falsch? Oder galt die Phasenregel damals noch nicht, als man über die chemischen Bestandteile andere Ansichten hatte als heute?

So oft der Chemiker eine qualitative Analyse vornimmt, weil er die Anzahl der Bestandteile eines Untersuchungsobjektes noch nicht kennt, so oft wird auch die Phasenregel in ihrer jetzigen Form unanwendbar, und doch ist es klar, dass das Phasengesetz vor der chemischen Untersuchung ebenso richtig sein müsse wie nach derselben, und dass es auch richtig bleiben muss, wenn die Analyse aus irgend einem Grunde falsch ausfällt. Somit ist es notwendig, dem Gibbsschen Phasengesetz eine andere, allgemeinere Form zu geben: Man kehre die Formel um und schliesse aus der Anzahl Phasen und der Anzahl der unabhängigen Variationen auf die Anzahl der Bestandteile

$$n = v - k + r.$$

Indessen wird auch in dieser Form die Phasenregel kaum einem Chemiker bekannt und selbstverständlich erscheinen, wenn auch die übrigen Bedenken entfallen. Um die obige Formel auf ihre induktive, allen Chemikern geläufige Form zu reduzieren, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen: man kann entweder die Existenz der Phasenregel vollständig ignorieren und untersuchen, auf welche Weise bei chemischen Arbeiten die Anzahl der chemischen Bestandteile des Phasensystems festgestellt wird, oder man kann von der Gibbsschen Phasenregel selbst ausgehen und jene Transformationen derselben vornehmen, welche zur empirischen Schlussformel führen.

Will man den ersteren Weg wählen, so darf man natürlich nicht etwa die klassische Schrift von Fresenius über qualitative Analyse zu Rate ziehen. Setzt ja doch das moderne System der Analyse bereits den Besitz von Reagentien, also Präparaten von bekannter Zusammensetzung voraus. Wir müssten uns vielmehr durch Jules Verne in eine fremde Welt versetzen lassen, wo es weder chemische Fabriken noch analytische Laboratorien giebt, und wo wir auch nicht einen bereits bekannten Körper antreffen würden. Auch dann wird die Entwicklung

der empirischen Form der Gibbsschen Phasenregel eine wenig übersichtliche Reihe von Deduktionen erfordern, weshalb es praktischer ist von der Gibbsschen Formel selbst auszugehen.

Es möge zunächst bemerkt werden, dass wir uns auf eine besondere Klasse von Phasensystemen einschränken müssen, weil der Chemiker nicht alle möglichen Phasensysteme mit gleichem Interesse verfolgt. Die empirische Phasenregel ist also von beschränkterer Geltung als die Gibbssche. Beginnt nämlich ein Chemiker die Untersuchung einer Reihe von bisher ganz unbekannten Rohstoffen, so wird er den Gehalt eines Phasensystems an irgend welchen Bestandteilen niemals mathematisch genau regulieren; da er die Bestandteile noch nicht kennt, wäre er ja dies auch selten imstande. Doch wenn auch die Möglichkeit gegeben wäre, so würde er diese Mühe scheuen. Somit muss das Gewichtsverhältnis aller Stoffe, aus welchen das Phasensystem dargestellt wurde, als unabhängig variabel in endlichen, wenn vielleicht auch nur engen Grenzen gelten.

Weiter darf mit Recht behauptet werden, dass bei allen chemischen Untersuchungen, welche die Bestimmung der Anzahl Bestandteile in Rohstoffen zum Ziele haben, vom experimentierenden Chemiker die Temperatur willkürlich geändert wird; hierdurch wird die Beständigkeit aller Phasensysteme aufgehoben, welche die genaue Einhaltung einer bestimmten Temperatur oder Variation der Temperatur nach irgend einem Abhängigkeitsgesetze zur Voraussetzung haben.

Absolute Druckvariationen werden von Chemikern allerdings vernachlässigt, dagegen kommen Variationen des Partialdruckes flüchtiger Phasen häufig vor, und es wird nie einem Chemiker beifallen, einen konstanten Partialdruck oder einen Partialdruck als Funktion der übrigen Unabhängigen bei analytischen Untersuchungen einzuhalten. Wenn also auch dieser Druck meist nur zufällig variiert wird, so muss doch der Druck ebenso wie die Temperatur als unabhängig variabel angesprochen werden. Hieraus folgt zunächst, dass in den vom Chemiker zu analytischen Zwecken studierten Phasensystemen kein Körper stofflich ungeändert in mehreren Phasen gleichzeitig (in verschiedenen Aggregationszuständen) vorkommen kann, so weit eben wirkliche Gleichgewichtszustände in Betracht kommen.

Da wir auf die Bestimmung der Anzahl unabhängiger Variationen eines Phasensystems ausgehen, welches aus lauter noch unbekannten Rohstoffen gebildet wurde, so müssen wir auch zwei Arten der Variation des Gewichtsverhältnisses der Bestandteile betrachten. Es sei das System aus N verschiedenen Stoffen gebildet worden, von welchem

keiner entbehrt werden kann, und somit wenigstens einen Bestandteil enthält, welcher in den übrigen nicht vorkommt. Dann ergeben sich erstens $N-1$ Variationen durch Änderungen des Mischungsverhältnisses dieser N Körper. Eine zweite Art Variationen ergibt sich dann bei der Benutzung anscheinend identischer Rohstoffe durch unbeabsichtigte Änderung in der Zusammensetzung derselben, sofern sie mehr als je einen besonderen Bestandteil enthalten, obwohl uns vielleicht dieser Umstand noch nicht bekannt ist. Die Zahl dieser Variationen sei v_0 .

Es muss aber noch bemerkt werden, dass N verschiedene Rohstoffe nur dann $N-1$ Variationen der ersten Art liefern, wenn sich keiner von den Rohstoffen dem System qualitativ unverändert als Phase anlagert; anderenfalls ist das System mit dem betreffenden Körper gesättigt, und eine Variation seines Gewichtes keine Variation des Systems selbst. Der Überschuss vermehrt bloss das Quantum der betreffenden Phase und kann auch bis nahe zum Verschwinden der Phase vermindert werden ohne die Eigenschaften der übrigen Phasen dadurch zu beeinflussen. Setzen wir daher die Anzahl derjenigen Phasen, welche mit keinem der ursprünglichen Rohstoffe identisch sind, gleich r_0 , so ist die Anzahl der Phasen, mit welchen das System gesättigt ist, gleich $r-r_0$, und es ist $N-1-(r-r_0)$ die Anzahl der Variationen des Systems, welche durch Änderungen der Gewichtsverhältnisse der Rohstoffe bewirkt werden können.

Die Gesamtzahl der unabhängigen Variationen des Phasensystems ist daher

$$r = 2 + N - 1 - r + r_0 + v_0 = N + 1 - r + r_0 + v_0.$$

Mit der Phasenformel $v = n + 2 - r$ vereinigt giebt obige Gleichung

$$n = N - 1 + r_0 + v_0,$$

und es ist nun nachzuweisen, dass die Gibbssche Phasenregel in dieser Form in der Chemie thatsächlich bekannt ist und zur Bestimmung der Anzahl Bestandteile eines Phasensystems, welches aus (noch nicht näher untersuchten) Rohstoffen gebildet wurde, Anwendung findet. Es wird hierbei natürlich vorausgesetzt, dass $N \geq 2$ ist, dass also wenigstens zwei verschiedene Körper zur Mischung kamen, und dass die Anzahl Phasen ungeändert bleibt, wenn endliche Variationen der Unabhängigen (d. h. der physikalischen Parameter und der Mischungsverhältnisse) vorgenommen werden. Treten daher mit dem Fortschreiten des Mischungsprozesses Diskontinuitäten auf, bilden sich also neue Phasen, so müssen vor Eintritt derselben die bereits vorhandenen Phasen als

Rohstoffe für die zu bildenden betrachtet, und es muss untersucht werden, ob sie zusammen mit den früheren Rohstoffen sämtlich unentbehrlich sind, oder ob einige von ihnen entbehrt werden können.

Wir wollen nun das Vorgehen des Chemikers bei der Feststellung der Anzahl Bestandteile eines Phasensystems in Kürze betrachten.

Wir werden zunächst feststellen, ob alle die Rohstoffe verschieden sind, indem wir die physikalischen Parameter variieren; gelingt es, einen Stoff auf diesem Wege vollkommen in den anderen umzuwandeln (wie Eis in Wasser oder Dampf), so sind sie stofflich identisch, vorausgesetzt dass diese Umwandlung ebenso leicht auch in entgegengesetzter Richtung möglich ist.

Entsteht nun durch Wechselwirkung verschiedener Stoffe eine einzige Phase, so ist zu besonderen chemischen Bemerkungen kein Anlass: diese Phase hat so viel Bestandteile, als ursprüngliche, verschiedene Stoffe zur Mischung genommen wurden; nur insofern unterliegt dieser Schluss einer Einschränkung, als festgestellt werden muss, dass zur Herstellung der gewissen Mischung alle verwendeten Rohstoffe unbedingt notwendig sind; wären einzelne davon entbehrlich, so werden nur die unentbehrlichen Rohstoffe in Betracht gezogen. In diesem Falle ist daher $n = N = N - 1 + 1$

Erhalten wir jedoch mehrere Phasen, welche sowohl untereinander als von den ursprünglichen Körpern verschieden sind, so beweist uns die Existenz jeder neuen Phase die Existenz eines neuen, noch nicht vermuteten Bestandteiles der Rohstoffe. Kochen wir Quellwasser, so entweicht mit den Dampfblasen ein Gas, und es bildet sich ein Niederschlag: somit enthält das Quellwasser wenigstens drei verschiedene Bestandteile. Gekochtes Quellwasser, welches keinen Niederschlag mehr bildet, liefert beim Eindampfen einen nicht flüchtigen Rückstand, der uns einen vierten Bestandteil des Wassers repräsentiert. Wir setzen daher

$$n = N - 1 + r_0.$$

Möglicherweise bemerken wir aber bei wiederholten Versuchen mit vermeintlich identischen Rohstoffen noch unabhängige Variationen in der Farbe, dem Geschmacke, dem Geruche u. s. w. einzelner Phasen. Dann schliessen wir, dass die Rohstoffe doch nicht gleichartig sind, sondern so viel weitere Bestandteile in unabhängig variabler Menge enthalten, als wir unabhängige Variationen der Eigenschaften bemerkt haben, wenn wir auch diese Bestandteile vorerst nicht kennen und ihre Menge nur durch die Wahl oder Mischung der Rohstoffe variieren können¹⁾.

¹⁾ Es darf hier an die Entdeckung des Thiophens erinnert werden, welche durch das Misslingen einer vermeintlichen Benzolreaktion veranlasst wurde.