

II

11

Die Genesis  
der  
stöchiometrischen Grundgesetze. II.

Von

F. Wald.

---

(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XIX. 4.  
Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1896.)

Reich, f. physik. An. XIX. N. 607  
Wich. Engelmann

Madras 24 II.

1896.

II

11

Die Genesis  
der  
stöchiometrischen Grundgesetze. II.

II

11

Die Genesis  
der  
stöchiometrischen Grundgesetze. II.

Von

F. Wald.



(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XIX. 4.  
Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1896.)

## Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze. II.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

Das Verständnis meiner ersten, unter obigem Titel publizierten Abhandlung scheint auf einige Schwierigkeiten gestossen zu sein, welche vielleicht darauf zurückzuführen sind, dass ich in der Darlegung meiner Ideen nicht ganz glücklich war, zum Teil aber wohl auch dem Umstande entspringen, dass die landläufige atomistische Anschauung derzeit noch viel tiefer eingewurzelt ist, als ich annehmen zu dürfen glaubte. Wer die Atomtheorie festhält, wird wenig geneigt sein, sich in einen Gedankenkreis einzuarbeiten, welcher von der atomistischen Auffassung der Materie völlig abstrahiert. Ich will nun durch breitere Darlegung einiger Punkte, welche in meiner ersten Arbeit zu kurz weggekommen waren, versuchen, das Verständnis meiner Ansichten zu erleichtern. Es liegt in der Natur der Sache, dass ich wesentlich darauf einzugehen habe, wodurch sich meine Auffassung der chemischen Erscheinungen von jener unterscheidet, welcher der Altmeister der Thermodynamik, J. W. Gibbs, den Vorzug gegeben hatte.

Die Basis der Gibbsschen Entwicklungen bildet die Beziehung<sup>1)</sup>

$$\delta\varepsilon' + \delta\varepsilon'' + \dots \geq 0,$$

und ich muss gestehen, dass schon bei dieser Beziehung meine Auffassung von der Gibbsschen insofern abweicht, als ich in vielen Fällen, in welchen Gibbs von dem Ungleichheitszeichen Gebrauch macht, mit dem Gleichheitszeichen durchzukommen glaube.

Die Beziehung  $\Sigma\delta\varepsilon > 0,$

kann zur Erklärung eines Gleichgewichtszustandes nur dann herbeigezogen werden, wenn eine besondere, nicht in den thermodynamischen Verhältnissen des Systems begründete Ursache vorliegt, welche den Eintritt des umgekehrten, thermodynamisch möglichen Prozesses

$$-\Sigma\delta\varepsilon < 0$$

verhindert. Es müssen passive Widerstände vorhanden sein, welche das

<sup>1)</sup> Gleichung (14), S 78 der Thermodynamischen Studien von J. W. Gibbs, übersetzt von Ostwald.

natürliche Spiel der Kräfte hemmen, wenn trotz des Entropiegefälles Gleichgewicht bestehen soll. Somit liegt in dieser Annahme schon ein halber Verzicht auf die Anwendung der Thermodynamik, und er könnte leicht zu einem ganzen Verzicht werden, wenn man weiter annimmt, dass auch dann das Gleichgewicht bestehen bleibt, wenn das Potentialgefälle aus den gleichen rätselhaften Gründen wirkungslos bleibt, sofern es durch Variation der Umstände entgegengesetzt gerichtet wird: dann wird gar nichts geschehen, das Potentialgefälle sei, wie es wolle. Vielleicht wäre es naturgemässer, wenn man in der Beziehung  $\sum \delta \varepsilon \geq 0$  als Gleichgewichtsbedingung das Ungleichheitszeichen ganz streichen und auf die Annahme solcher passiver Widerstände vollständig verzichten würde; jedenfalls schwebt mir diese Vereinfachung als anzustrebendes Ideal vor. Zwar wage ich es gegenwärtig noch nicht bestimmt zu behaupten, dass es solche Widerstände überhaupt nicht gebe, allein ich bin doch der Meinung, dass man die Annahme solcher Widerstände auf jene Fälle einschränken sollte, wo wir sie auf keine Weise zu entbehren wissen, und dass man sie sofort aufzugeben habe, sobald es sich zeigt, dass sie vermieden werden könne. Die Begründung dieser Ansicht ist schon in den Newtonschen Regeln der Naturforschung gegeben, denn zur Erklärung einer Naturerscheinung sollen nicht mehr Gründe zugelassen werden, als notwendig sind.

Ein solcher Fall liegt nun meines Erachtens bei den „möglichen“ Bestandteilen von Gibbs vor. Gibbs definiert: „Der Kürze wegen kann man einen Stoff  $S_a$  einen wirklichen Bestandteil einer homogenen Masse nennen, um zu bezeichnen, dass die Menge  $m_a$  dieses Stoffes in der betrachteten Masse sowohl vergrössert wie verkleinert werden kann (wenn wir auch die anderen Bestandteile so bestimmt haben können, dass  $m_a = 0$  wird); und wir können einen Stoff  $S_b$  einen möglichen Bestandteil nennen, um zu bezeichnen, dass er mit der betrachteten homogenen Masse verbunden, nicht aber ihr entnommen werden kann. In diesem Falle müssen wir die Bestandteile so wählen, dass  $m_b = 0$  wird<sup>1)</sup>.“ Es ist mir nicht ganz klar geworden, ob als „mögliche“ Bestandteile z. B. in chemisch reinem Jodkalium bloss Chlor, Brom, Natrium etc., kurz die übrigen Elemente mit Ausschluss von Kalium und Jod zu betrachten seien, oder ob auch z. B. Jod selbst (welches ja von Jodkalium leicht aufgenommen wird) als möglicher Bestandteil im Sinne der obigen Definition anzusehen sei; ganz unzu-

<sup>1)</sup> Seite 77 der Thermodynamischen Studien von J. W. Gibbs, übersetzt von Ostwald.

lässig ist diese Auffassung nicht, denn man könnte ja immerhin das Jodkalium als ein Ganzes betrachten, aus welchem Jod allein (ohne Kalium) nicht abscheidbar ist.

Wenn wir aber auch nur den ersten Fall in Betracht ziehen, so müssen wir sagen, dass es Präparate von so idealer Reinheit, wie sie die Definition voraussetzt, gar nicht giebt. Selbst das wunderbar reine Silber von Stas enthielt okkludierte Gase, und wer sich je mit der Reindarstellung von chemischen Präparaten befasst hat oder auch nur die analytischen Arbeiten studiert hat, welche behufs Feststellung der Atomgewichte ausgeführt werden, wird zugestehen müssen, dass aus den reinsten Chemikalien wenigstens noch Spuren von Fremdkörpern abscheidbar sein können.

Der Grad der Reinheit solcher Stoffe richtet sich immer nach dem jeweiligen Grade der Vollkommenheit unserer analytischen Methoden, und Spuren von Fremdkörpern, welche heute noch dem Nachweise entgehen, können morgen mit Hilfe verbesserter Trennungsmethoden leicht auffindbar werden.

Man sieht dies sehr deutlich an jenen Analysen, welche jederzeit mit aller Sorgfalt ausgeführt wurden, die zu dem betreffenden Zeitpunkte eben möglich war, an den Atomgewichtsbestimmungen. Um nur einige Beispiele anzuführen, möge erwähnt werden, dass bei der gewiss äusserst gewissenhaft durchgeführten Untersuchung des Magnesiumkarbonates durch Scheerer und Marchand im betreffenden Magnesite von Frankenstein ein Kalkgehalt von 0.18—0.27 % übersehen wurde<sup>1)</sup>. Derselbe Kalk, der vordem ein bloss „möglicher Bestandteil“ des Magnesiumkarbonates war, wurde nach neun Jahren zu einem „wirklichen“ Bestandteile. Eine ganze Reihe von Atomgewichtsbestimmungen, welche mit Chloriden angestellt war, gab falsche Resultate, weil der für einen bloss möglichen Bestandteil angesehene Sauerstoffgehalt dieser Chloride nur zu sehr „wirklich“ war; beim Antimon war aus diesem Grunde das Atomgewicht um den fast unglaublichen Wert von nahezu zwei Prozent fraglich. Ich will absichtlich nur wohl bekannte Elemente nennen, aber unter diesen dürfen Nickel und Kobalt nicht fehlen, deren Atomgewichte durch die fatale Wirklichkeit möglicher Bestandteile sogar in ihrer Reihenfolge zweifelhaft waren und vielleicht noch immer sind; alle diese Untersuchungen sind in einer Zeit gemacht, in welcher die analytische Chemie die Kinderschuhe abgelegt hatte.

Wenn heute eine Preisausschreibung auf chemische Präparate ge-

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (1. Aufl.) I, 83.

macht würde, mit der Bestimmung, dass der Chemiker, welcher die Präparate liefert, die Garantie übernehmen solle, dass weder jetzt noch jemals in der Zukunft in diesen Präparaten die geringste Spur irgend eines Fremdkörpers auffindbar sein werde — und man brauchte dabei gar nicht an alle anderen bekannten und unbekanntem Elemente zu denken, sondern könnte bloss die Garantie für die Abwesenheit einiger wenigen, namhaft gemachten Stoffe verlangen — so würde sich kein einsichtiger Chemiker an der Preisbewerbung beteiligen können. Für den Chemiker, welcher hier doch wohl allein mitzusprechen hat, besitzt also die Unterscheidung bloss „möglicher“ von „wirklichen“ Bestandteilen gar keine Existenzberechtigung, wenn sie streng mathematisch aufgefasst werden soll. Für den Chemiker sind diese bloss „möglichen“ Bestandteile wirkliche Bestandteile, welche indessen so schwierig abscheidbar geworden sind, dass ihre Abscheidung derzeit als ganz unmöglich oder vielleicht gar nur überaus schwierig erscheint, wenn man den hierzu erforderlichen Aufwand an mechanischer Energie mit der durch sie erlangten Ausbeute vergleicht — vorausgesetzt, dass diese Trennung zu versuchen nicht etwa gar vergessen wurde, wie das hin und wieder doch vorkommt!

Die Phasentheorie muss ihrer Natur nach sowohl eine sorgfältige Wahrung der chemischen Gesichtspunkte als eine exakte Handhabung physikalischer und mathematischer Grundsätze beanspruchen. Gegenwärtig kann aber leider noch nicht die vollständige Beherrschung aller drei Gebiete von einem Kopf verlangt werden. Da nun meine obigen Darlegungen den Physikern und Mathematikern durch meine geringe Autorität kaum genügend gestützt erscheinen dürften, so bitte ich jeden Chemiker mich im Interesse der Wissenschaft Lügen zu strafen, wenn er vom chemischen Standpunkte gegen diese meine Darlegung irgend einen Einwand zu erheben hat.

Die Frage, um welche es sich hier handelt, wird vielleicht am besten klargelegt, wenn man genauer betrachtet, wie ein „wirklicher“ Bestandteil in einen „möglichen“ übergeht. Man denke sich also zwei Phasen, welche beide den Bestandteil  $S_b$  in leicht abscheidbaren Mengen, also unzweifelhaft als „wirklichen“ Bestandteil enthalten. Wird nun in der Phase I das Potential  $\mu_b'$  dieses Bestandteiles fortwährend verkleinert, so wird es sich auch in der Phase II vermindern, indem der Stoff  $S_b$  aus der Phase II in die Phase I hinüberströmt. Nun sei das Quantum  $m_b''$  des Stoffes  $S_b$  in Phase II auf die analytisch abscheidbare letzte Spur gesunken, so wird nach der Gibbsschen Auffassung konstant  $m_b'' = 0$ , und das Potential  $\mu_b''$  des Stoffes  $S_b$  in

Phase II braucht der Abnahme des Potentials  $\mu_b'$  in Phase I nicht mehr zu folgen. Es besteht Gleichgewicht, wenn nur stets  $\mu_b'' \geq \mu_b'$  bleibt<sup>1)</sup>. Das mögliche Potentialgefälle zwischen den beiden Phasen bleibt ohne Wirkung auf den Gehalt  $m_b''$ , und keine Spur dieses Körpers scheidet sich weiter ab.

Nach meiner Auffassung, welche den chemischen Erfahrungen sicher besser gerecht wird, wäre dagegen in dem gegebenen Falle der Verlauf der Erscheinung folgender: Beginnen wir wieder den Versuch in einem Stadium, wo der Bestandteil  $S_b$  noch in leicht abscheidbaren Quantitäten in der Phase I und II vorkommt, so wird eine Abnahme des Potentials  $\mu_b'$  um  $d\mu_b'$  den Austritt einer Quantität  $dm_b''$  aus der Phase II bewirken, welche als unendlich klein erster Ordnung zu bezeichnen wäre. Setzen wir die Verkleinerung des Potentials  $\mu_b'$  um gleiche, unendlich kleine Intervalle fort, so wird die zugehörige Abnahme des Gehaltes  $m_b''$  immer kleiner und kleiner, und schliesslich kommen wir zu einem Zustande der Phase II, in welchem die gleiche Änderung des Potentials  $\mu_b'$  nur noch eine so kleine Abnahme von  $m_b''$  bewirkt, dass sie im Vergleiche zur früheren unendlich klein zweiter Ordnung erscheint. Wäre die einer bestimmten Abnahme des Potentials  $\mu_b'$  in der Phase I entsprechende Abnahme des Gehaltes  $m_b''$  des Stoffes  $S_b$  in der Phase II anfänglich gleich  $dm_b''$  gewesen und in einem späteren Stadium auf  $Dm_b''$  gesunken, so konvergiert der Wert

$$\frac{Dm_b''}{dm_b''}$$

gegen null, ohne jemals wirklich gleich null zu werden.

Wenn man also das Verhalten der letzten Spuren eines Fremdkörpers in einem chemischen Präparate so würdigt, wie es durch alle chemischen Erfahrungen geboten ist, so kommt man in einem wichtigen Punkte der Phasentheorie zu einem wesentlich anderen Resultate, als es Gibbs gefunden hatte. Nach Gibbs können angrenzende Phasen in Bezug auf irgend einen Bestandteil ein endliches Potentialgefälle besitzen, wenn nur eine von den Phasen in Bezug auf diesen Bestandteil „chemisch rein“ ist.

Nach der hier gegebenen Darstellung wird ein solches Potentialgefälle nie aufkommen können, und die angrenzenden Phasen werden in Bezug auf alle „möglichen“ und „wirklichen“ Bestandteile stets gleiches Potential haben, weil der Unterschied zwischen beiden

<sup>1)</sup> L. c. Formeln (22) auf S. 79:  $\mu_1 = M_1$  und  $\mu_1 \geq M_1$ , sowie S. 80 der gesperrt gedruckte Lehrsatz.

Arten von Bestandteilen ein nur gradueller ist. Die wirklichen Bestandteile sind leicht, die möglichen schwierig abscheidbar, so schwierig abscheidbar, dass endliche Potentialveränderungen eine mit unseren Hilfsmitteln kaum oder auch nicht mehr wahrnehmbare Quantität des Bestandteiles zur Abscheidung bringen.

Offenbar ist hier die Sachlage eine analoge wie bei der Herstellung eines Vakuums; Gibbs selbst hat letzteres ganz sachgemäss als Grenzfall eines sehr verdünnten Körpers betrachtet; je weniger Stoff noch ein Vakuum enthält, desto schwieriger wird seine Verdünnung, um zuletzt praktisch unmöglich zu werden. Genau so ist es aber auch mit der Abscheidung eines Fremdkörpers aus einem Präparate. Chlornatrium, auch das chemisch reinste, ist in Bezug auf die übrigen Elemente bloss ein Vakuum von so vollkommener oder unvollkommener Beschaffenheit, als es unsere Evakuierungsmittel (die Trennungsmethoden) zulassen.

Bekanntlich ist die elektromotorische Kraft einer Gaskette von der Gasspannung abhängig, und so könnte die elektromotorische Kraft der Polarisation negativ unendlich gross werden, wenn die abzuscheidenden Gase in einem von diesen Stoffen absolut freien Medium ausgeschieden werden sollten. Diese absurde Konsequenz fällt aber sofort zusammen, wenn man bedenkt, dass dieses Medium zuvor auf chemischem Wege gereinigt wurde. Da nun dieser Reinigungsprozess nicht mit unendlich grossem Arbeitsaufwande geführt werden kann, bleibt sein Effekt auch beschränkt, und daher kann auch nie eine unendlich grosse elektromotorische Kraft wirklich auftreten.

Es wäre gewiss ungerecht, wenn man nicht erwähnen würde, dass diese Verhältnisse auch in guten Lehrbüchern der Chemie nicht zur Sprache kommen. Die Vignette „chemisch rein“ auf einer Präparatenflasche hat selbst auf den Chemiker einen eigentümlichen Reiz, welcher sich erst dann verflüchtigt, wenn er es selbst versucht, ein absolut chemisch reines Präparat darzustellen. Für diejenigen, welche solche Arbeiten nie versucht haben, ist thatsächlich die Gibbssche Auffassung die nächstliegende, und sie ist auch in der Chemie selbst sozusagen offiziell.

In genau der gleichen Lage befinden wir uns aber bei den chemischen Verbindungen. Die Konstanz der chemischen Zusammensetzung einer Verbindung kann auch nicht genauer verbürgt werden, als es die Empfindlichkeit unserer analytischen Methoden gestattet.

Wenn wir durch Glühen des Kohlenstoffes im Schwefeldampfe Schwefelkohlenstoff darstellen, so erhalten wir in der Regel nicht gleich den chemisch reinen Schwefelkohlenstoff, sondern ein Präparat mit

„überschüssigem“ Schwefel, ganz abgesehen von anderen Verunreinigungen. Das Produkt ist also nicht  $CS_2$ , sondern  $CS_x$  mit  $x > 2$ . Man „reinigt“ es nun durch Destillation über Fette, Wachs, durch Behandlung mit Quecksilber und Quecksilberchlorid, kurz, man sucht das  $x$  so klein zu machen als möglich. Sein Grenzwert wird dann usuell gleich zwei  $x = 2$  gesetzt.

Hier sind wir nun bei einem Punkte angelangt, wo meine Auffassung der chemischen Prozesse um eine Nuance von der auch bei Chemikern üblichen abweicht. Für den Chemiker sind alle die Stoffe  $CS_x$  mit  $x > 2$  Gemenge zweier Bestandteile, des „chemisch reinen“  $CS_2$  und des Schwefels.

Mir selbst erscheint das „chemisch reine“ Präparat  $CS_2$  nur das derzeit erreichbare Endglied der Reihe  $CS_x$ ; allerdings bin ich der Ansicht, dass selbst durch die grösste Vervollkommnung unserer Hilfsmittel dem „chemisch reinen“  $CS_2$  nur noch kaum oder gar nicht wägbare Spuren  $S$  entzogen werden könnten, während dem Chemiker der atomistischen Schule auch dieses unmöglich erscheint. Indessen ist der Unterschied nur ein formaler; kein Chemiker wird bestreiten können, dass  $CS_2$  im reinsten Zustande noch unwägbare Spuren Schwefel als „Verunreinigung“ enthalten kann. Wird dies zugegeben, dann ist jeder sachliche Unterschied zwischen meiner Auffassung und der offiziell chemischen verschwunden.

Man könnte, um die Frage noch genauer zu beleuchten, einen besonderen Begriff einführen. Denken wir uns wie früher zwei Phasen mit einem gemeinsamen Bestandteile  $S_b$ , und nehmen wir an, dass das Potential  $\mu_b'$  dieses Bestandteils in der Phase I verkleinert wird, wodurch ein Herüberströmen dieses Bestandteiles aus Phase II nach I veranlasst wird. Einer Potentialänderung  $d\mu_b'$  entspreche in einem bestimmten Stadium des Abscheidungsprozesses eine (negative) Zunahme des Gehaltes der Phase II um  $-dm_b''$ , dann könnte

$$\frac{-dm_b''}{d\mu_b'} = e_b$$

als Trennungseffekt der Potentialänderung  $d\mu_b'$  bezeichnet werden.

Der ganze Unterschied zwischen meiner Auffassung und der atomistischen besteht dann darin, dass nach meiner Auffassung dieser Trennungseffekt gegen null konvergiert, während er nach der anderen exakt gleich null wird<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Der reziproke Wert dieses Trennungseffektes wäre in dem früher angezogenen Beispiele einer galvanischen Kette das Mass der maximal möglichen elek-

Es ist wohl evident, dass eine Entscheidung der strittigen Frage auf experimentellem Wege undenkbar ist. Nun habe ich meine Auffassung auch naturgemäss auf die Fälle chemischer Sättigung ausgedehnt. Wenn wir in unserem Beispiele das Potential des gemeinsamen Bestandteiles zweier Phasen  $\mu_b$  in der einen Phase fortwährend steigern, so wird sich der Bestandteil  $S_b$  in die andere Phase begeben; allein auch hier kann der „Sättigungseffekt“

$$\frac{dm_b''}{d\mu_b'}$$

gegen null konvergieren. Das Endglied des Prozesses wird gewöhnlich als prinzipiell verschieden von den Anfangsgliedern angesehen und als „chemische Verbindung“ der „Mischung“ entgegengestellt, während ich selbst eben nur die Kontinuität der Reihe von Produkten mit steigendem Gehalte ebenso im Auge behalte, wie ich es vorhin an dem Beispiele abnehmender Schwefelgehalte dargelegt habe.

Ich glaube hiermit die Basis meiner Anschauungen in jeder wünschenswerten Weise klargelegt zu haben, und hoffe auch gezeigt zu haben, dass dieselbe neben die hergebrachte Ansicht mindestens als gleichwertig gesetzt werden dürfe.

Auf Grundlage dieser Auffassung diskutierte ich dann die Frage, wann die Zusammensetzung einer Phase unabhängig von den Änderungen der Zusammensetzung einer benachbarten Phase erscheint. Wie vorauszusehen, ergaben sich dabei zwei mögliche Lösungen des Problems, welche vielleicht noch leichter verständlich werden, wenn man eine analoge Frage betrachtet: Denken wir uns zwei Phasen, von welchen wir verlangen, dass eine davon ihr Volumen (unabhängig vom Volumen der anderen) behalte. Dieser Forderung kann erstens genügt werden, wenn die bezüglich ihres Volumens unabhängige Phase absolut starr wäre. Indessen wird zweitens bei Änderungen des Gesamtvolumens und der Temperatur das Volumen der Phase zwar veränderlich, aber von der Gegenwart der Nachbarphase unabhängig sein, wenn beide Phasen Gase sind und daher gleiches Verhalten gegen Volumen- und Temperaturvariationen zeigen (natürlich müsste eine Mischung der Phasen durch eine Wand verhindert werden, weil Gase allgemein mischbar sind; doch entfällt eine solche Zusatzbedingung, wenn wir an Stelle der Gase nicht mischbare Körper setzen).

---

tromotorischen Kraft und müsste in allen realisierbaren Fällen endlich bleiben, auch wenn er zu sehr hohen Werten ansteigen sollte.

Analog kann nun erstens die Zusammensetzung einer Phase praktisch konstant bleiben (obwohl sich die Zusammensetzung einer angrenzenden Phase ändert), weil die stabile Phase mit den Bestandteilen der letzteren entweder gesättigt ist, oder weil sie schon so viel von denselben abgegeben hat, als wir ihr zu entziehen vermögen. Der „Trennungseffekt“ oder der „Sättigungseffekt“ ist praktisch gleich null geworden, er ist unendlich klein.

Offenbar kann es sich hier nur um Stoffe handeln, welche entweder von den fraglichen Bestandteilen „chemisch“ frei sind (Trennungseffekt unmessbar klein), oder es handelt sich um den Kontakt einer chemischen Verbindung mit einem ihrer Bestandteile als zweite Phase; letztere kann aus diesem Bestandteile allein oder auch aus weiteren „indifferenten“ Fremdkörpern bestehen (Sättigungseffekt unmessbar klein).

Bringen wir nun zwei oder mehrere „Verbindungen“ mit unmessbar kleinem Sättigungseffekt zusammen, so entspricht einer unendlich kleinen Änderung der Zusammensetzung (diese Änderung klein erster Ordnung gedacht) bereits eine wenigstens endliche Änderung der Potentiale. Hier wird nun Gleichgewicht aus thermodynamischen Bedingungen ( $\sum \delta \varepsilon = 0$  und nicht  $\sum \delta \varepsilon > 0$ ) nur dann bestehen können, wenn entweder diese Potentialänderungen untereinander verschiedener Grössenordnung sind (wodurch der Fall auf den früheren zurückgeführt erscheint), oder aber es tritt die zweite Gleichgewichtsbedingung ein, die Phasen haben ähnliche Zustandsgleichungen. Nehmen wir etwa *NaCl* und *KCl* als die beiden Phasen, so ist jede von ihnen gegen den Einfluss „freien“ Chlors in einer dritten Phase immun. Bei Abwesenheit freien Chlors werden diese Körper nur dann allen Potentialänderungen des Chlors koexistent trotzen können, wenn ihre Zusammensetzung durch dieselben in gleicher Weise affiziert wird.

Liegen Verbindungen von verschiedenem Sättigungsgrade vor, wie *CO* und *CO<sub>2</sub>*, so wird man hier allerdings auf Sättigungseffekte verschiedener Grössenordnung erster, zweiter, dritter . . . Ordnung geführt, und die reziproken Werte geben Potentialzunahmen von endlicher, unendlicher Ausdehnung erster Ordnung etc., allein es scheint mir dadurch keine Schwierigkeit zu erwachsen, wenn man bedenkt, dass sich diese Resultate durch Nullsetzung von Grössen ergeben, die nicht wirklich null sind, sondern nur unter die Schwelle des Messbaren gesunken sind.

Bekanntlich ändert sich der Schmelzpunkt eines festen Körpers, wenn sich der Druck ändert. Wenn die flüssige Phase ein grösseres Volumen besitzt als die entsprechende Menge der festen Phase, so steigt der Schmelzpunkt durch Druckerhöhung; im umgekehrten Falle sinkt

er. Hätte man also zufällig einen Körper gefunden, der bei jedem Druck im festen und geschmolzenen Zustande gleiches Volumen besitzt, so wäre sein Schmelzpunkt vom Drucke unabhängig. Nun sind Versuche über den Schmelzpunkt bei variablem Druck nicht gar zu schwierig, wenn auch nicht gerade sehr leicht zu machen. Denken wir uns, es hätte jemand ein besonderes Vergnügen an der Aufsuchung von Stoffmischungen, deren Schmelzpunkt vom Druck unabhängig ist, und hätte in dieser Beziehung einiges Glück gehabt. Seine Präparate werden allerdings keine chemischen Individuen sein, aber einem höchst merkwürdigen, auf andere Körper nicht anwendbaren Gesetze unterliegen: Ihr Volumen ändert sich nicht beim Schmelzen, und auch die Kompressibilität ist in beiden Zuständen beim Schmelzpunkte identisch.

Wer den thermodynamischen Zusammenhang nicht kennt, dem wird das merkwürdige Gesetz wohl sehr imponieren. Bei näherer Betrachtung verschwindet allerdings dieser Eindruck rasch, denn Stoffe, welche dem „Gesetze“ nicht parieren, können auch nicht die Aufnahmsprüfung in das System unseres Sonderlings bestehen, und gelangen daher auch nicht in seine Präparatensammlung, — weil sich eben ihr Schmelzpunkt durch Druck ändert.

Es ist vielleicht hart, aber ich kann meine Ansicht über die Natur der chemischen Verbindungen nicht besser kennzeichnen, als wenn ich alle die chemischen Präparate als eine wohl wunderbar reichhaltige, schöne und nützliche Sammlung, aber doch nur als eine Raritätensammlung betrachte, welche ein nur unvollständiges, teilweise sogar verzerrtes Bild der Natur liefert. Da uns die Natur eine zu grosse Fülle von möglichen Stoffmischungen bietet, müssen wir uns zunächst auf die Erkenntnis der merkwürdigsten davon beschränken, und solche sind eben jene mit (praktisch) konstanter Zusammensetzung.

Man sieht es gegenwärtig schon recht deutlich, dass die Chemiker die Willkürlichkeit der Grenzen ihrer Wissenschaft zu empfinden beginnen, und dass sie bestrebt sind, die eigenwillig getragenen Fesseln abzustreifen.

Zuerst fing man an, den Einfluss des Druckes und der Temperatur auf den Verlauf des chemischen Prozesses zu studieren, während es sich vordem doch stets nur um die Produkte des Prozesses handelte und in weiten Grenzen Druck wie Temperatur dem Zufall überlassen blieben. Dabei wurde das Dissociationsgleichgewicht entdeckt. Nun studiert aber die physikalische Chemie auch noch die Eigenschaften verdünnter und gesättigter Lösungen, welche den alten Chemikern höchstens als Rohmaterialie zur Reindarstellung der in ihnen vorkommenden

Bestandteile einer Berücksichtigung wert erschienen; auch Schmelz- und Siedepunkte werden in ihrer Abhängigkeit von Fremdkörpern studiert, also werden die erst mühsam „gereinigten“ Stoffe absichtlich „verunreinigt“. Die gleichen Bemerkungen gelten über die Untersuchungen der Leitfähigkeit, kurz diese ganze moderne Richtung betrachtet die „chemisch reinen“ Präparate nur als Endglieder von gewissen Stoffmischungen und setzt sich das Ziel, nicht mehr bloss die Zustandsgleichungen dieser Endglieder kennen zu lernen, sondern auch alle Zwischenglieder darzustellen, ihre Zustandsgleichungen mehr oder weniger genau zu erforschen und so Brücken über die Klüfte zu schlagen, welche die einzelnen chemisch reinen Präparate voneinander zu trennen scheinen.

Ich bin auf diese Fragen in meiner ersten Arbeit nicht näher eingegangen, weil sie mir durch die Entwicklung der Chemie bekannt genug geworden zu sein schienen. Freilich kann ich mir nicht verhehlen, dass die Konsequenzen, welche ich aus diesen Verhältnissen gezogen habe, selbst dem Chemiker etwas überraschend scheinen müssen. Wir Chemiker haben uns in unser Raritätenkabinett von Präparaten so eingelebt, dass wir alle Stoffe als Mischungen derselben betrachten. Es wird uns schwer, sich mit dem Gedanken zu befreunden, dass diese (oft mit so viel Mühe und Sorge hergestellten) Präparate im Haushalte der Natur keine höhere Bedeutung haben sollen, als das Rohmaterial, aus welchem wir sie gewonnen haben: es ist schmerzlich, wenn sich der Chemiker eingestehen soll, dass der Wert dieser Präparate ein rein subjektiver ist, und dass sie uns nur deshalb bei Erforschung der Natur gute Dienste geleistet haben, weil sie uns eine Unzahl von weiteren Fragen auf eine Zeit lang vergessen liessen. Die Zeit indessen lindert jeden Schmerz, und so hoffe ich, dass auch in diesem Falle das subjektive Gefühl des Forschers auf die Entwicklung der Ideen keinen nachhaltigen Einfluss wird ausüben können.

Obwohl ich befürchten muss, nun bald schon des Guten zu viel gethan zu haben, will ich zur Begründung meiner Auffassung noch einer Thatsache gedenken, welche ich in der ersten Arbeit unerwähnt gelassen habe. Als ich davon sprach, dass der Chemiker absichtlich Stoffe von konstanter Zusammensetzung sucht, sagte ich weiter<sup>1)</sup>: „er findet sie auch, scheidet sie ab und bringt sie in neue und neue Wechselwirkungen“.

Hier hätte ich wohl richtiger sagen sollen: Er findet sie wohl gewöhnlich, aber manchmal auch nicht. Die Fälle, in welchen alle

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 18, 342.

Präparierkunst des Chemikers bisher ohne Erfolg war, sind wirklich recht häufig. So findet sich die Chemie der „seltenen Erden“ immer noch in einem trostlosen Zustande, man weiss nicht einmal sicher, mit wie vielen Bestandteilen man es hier zu thun hat, geschweige denn, dass man die „chemische Reinheit“ irgend eines der Präparate halbwegs verbürgen könnte. Noch schlimmer steht es wo möglich auf dem Gebiete der organischen Chemie in der Region der Bestandteile des Fleisches, des Blutes etc., kurz bei den sogenannten Albuminaten, welche nicht krystallisieren wollen und daher keine praktikablen Trennungsmethoden liefern. Es liegt mir natürlich fern, diesem Zustande Hohn zu sprechen, allein man stelle sich einmal die Freude vor, welche sich unser aller bemächtigen würde, wenn es einem von uns gelänge, einen Schinken in seine chemischen Bestandteile so exakt zu zerlegen, wie dies z. B. bei den Salzgemischen möglich ist. Mit welchem Stolz würden wir die einzelnen Bestandteile betrachten! Hier ist es doch handgreiflich klar, dass es sich uns in der Chemie um ausgewählte Präparate handelt! Die Erforschung dieser Präparate ist aber nur die erste Etappe in der Untersuchung der Naturstoffe; haben wir erst alle möglichen Produkte dieser Art gewonnen, so gehen wir gern daran, die bisher vernachlässigten Zwischenprodukte zu untersuchen, wir mischen neuerdings die erst mit schwerer Mühe getrennten Stoffe, um auch noch die Eigenschaften dieser Mischungen kennen zu lernen. Die ganze Arbeit in einem Zuge zu leisten, sind wir Menschen nicht im stande, es ist also ganz zweckmässig, dass wir uns anfänglich die beschränktesten, leichtesten Aufgaben stellten; allein die weiteren Fragen sind damit nur aufgeschoben und nicht aufgehoben, und es wäre sehr bedauerlich, wenn wir uns durch vorgefasste Meinungen den Zutritt zu den weiteren Aufgaben verlegen würden. Ist einmal das Vorurteil überwunden, chemische Präparate seien prinzipiell von den bisher verächtlich behandelten, sonstigen Stoffmischungen verschieden, erkennt man sie als bloss bequemer zu untersuchende Spezialfälle, so erscheint uns die Natur wieder als ein Ganzes, welches wir nur vorübergehend zur leichteren Übersicht in lauter chemische Verbindungen gespalten dachten. Dann kann aber, wie ich glaube, die weitere Verfolgung meiner Ideen keinen Schwierigkeiten unterliegen. Ich glaube deutlich genug betont zu haben, dass ich dem mathematischen Teile meiner Entwicklungen nur wenig Gewicht beimessen kann. Wer immer es besser machen kann als ich, sei meines Beifalls sicher.

Es möge mir nun noch erlaubt werden, den Gedankengang meiner Ableitungen kurz zu rekapitulieren, um ihn stellenweise ergänzen und

berichtigen zu können. Die Chemie sucht zuerst die Anzahl der Bestandteile zu bestimmen, indem sie die Maximalzahl koexistierender Phasen bei unabhängig variablem Druck und unabhängig variabler Temperatur aufsucht, oder allgemeiner, indem sie überhaupt die Anzahl der unabhängigen Variationen mit der Anzahl der koexistierenden Phasen vergleicht. Hier ist mir nun in meiner ersten Arbeit ein schwerer Fehler unterlaufen, indem ich in einer (nachträglich hinzugesetzten) Bemerkung die Gültigkeit meiner Darlegungen auf den Fall beschränkte, dass die Anzahl der ursprünglichen Rohstoffe mindestens gleich zwei sei; auch wollte ich bei der Neubildung jeder Phase eine neue Untersuchung der Anzahl notwendiger Rohbestandteile vorgenommen wissen<sup>1)</sup>. Beide Beschränkungen sind überflüssig, aber die zweite wenigstens unschädlich. Der Vorgang bei Untersuchung der Bestandteile eines einzigen Rohstoffes unterscheidet sich in keiner Weise von jenem bei Anwendung einer grösseren Anzahl derselben. Man kann höchstens sagen, dass gewöhnlich aus Zweckmässigkeitsgründen jeder Rohstoff einzeln in so viele verschiedene Phasen zerlegt wird als möglich, bevor man an die Mischung von Rohstoffen geht, und man beginnt meist mit den Produkten dieser vorhergegangenen Trennungen, so weit sie durch Druck- und Temperaturänderungen (Destillation, Abdampfen und dergl.) von den Originalrohstoffen zu erzielen sind.

Ist dieser Teil der Untersuchung erledigt, so beginnt die Suche nach beständigen Phasen, nach „chemisch reinen“ Präparaten. Ein schönes Beispiel für meine Ansichten bietet hier die so oft angewandte fraktionierte Destillation, die so recht deutlich zeigt, wie langsam und schrittweise sich manchmal der Chemiker diesem seinen Ziele nähert.

Ist nun dieses Ziel erreicht, so besitzen die gewonnenen Präparate Zustandsgleichungen, welche voneinander nicht mehr ganz unabhängig sind, denn die Konstanz der Zusammensetzung ist eben an thermodynamische Vorbedingungen gebunden.

Diese Folgerung kann natürlich nur dann aufrecht erhalten werden, wenn einzig und allein thermodynamische Ursachen für das Gleichgewicht der Phasen massgebend sind, wenn also zwischen angrenzenden Phasen nie ein Potentialgefälle möglich ist und alle Bestandteile als „wirkliche“ im Sinne von Gibbs angesehen werden. Dass mit dieser Ansicht die praktische Konstanz der Zusammensetzung verträglich sei, glaube ich oben genügend erörtert zu haben. Stellt man sich auf den Boden der Atomtheorie, so müssen die Zustandsgleichungen koexistenter

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 18, 349—350.

Phasen auch dann vollkommen unabhängig bleiben, wenn diese Phasen chemische Individuen sind. Gerade hier giebt aber die Erfahrung meiner Auffassung recht. Jeder Chemiker ist im stande, aus der Zusammensetzung einer Verbindung einige Schlüsse auf ihre Eigenschaften zu ziehen. Grosse Reihen von Verbindungen zeigen analoge Eigenschaften (wie die Säuren, Basen, Alkohole, Äther etc. etc.).

Sogar die Elemente unterliegen in ihren Eigenschaften offenkundigen, wenn auch nicht ganz genau angebbaren Gesetzen, so dass die wichtigsten Eigentümlichkeiten der damals noch unentdeckten Elemente, des Galliums, Skandiums und Germaniums, von Mendelejew vorhergesagt werden konnten. Diese Thatsachen sind doch ein schlagender Beleg für die Ansicht, dass die Zustandsgleichungen der chemischen Präparate (Verbindungen und Elemente) voneinander abhängig, also durch irgend ein Gesetz verbunden sind, und stehen somit im Widerspruche mit der Gibbsschen Auffassung chemischer Prozesse. Wir haben die Zustandsgleichungen chemischer Präparate als voneinander abhängig zu betrachten, während die Zustandsgleichungen der aus ihnen gebildeten Mischungen als voneinander unabhängig gelten müssen, gerade so wie sie in der Gibbsschen Phasentheorie aufgefasst werden.

Hier sind wir indessen bei einer Ansicht angelangt, gegen welche sich das chemische Gewissen auflehnen könnte.

Man wird mir, wie ich glaube, die gegenseitige Abhängigkeit der Zustandsgleichungen chemischer Individuen zugestehen müssen, denn dieselbe kann sowohl aus meinen Prinzipien gefolgert als an der Hand der Thatsachen erwiesen werden. Allein jeder Chemiker betrachtet die Eigenschaften einer Mischung (und somit auch ihre Zustandsgleichung) als bedingt durch die Natur und Gewichtsverhältnisse der Bestandteile. Haben letztere untereinander abhängige Zustandsgleichungen, so scheint dies noch sicherer für die ersteren erwiesen zu sein. Versucht man es, die herrschenden Ansichten der Chemiker in eine mathematische Form zu bringen, so wäre dieselbe (wie ich glaube) folgende: Das Ziel unserer Untersuchungen ist die Auffindung von Gleichungen für jedes einzelne Element, von der Form: z. B.

$$\mu_a = f_a(p, t, m_a, m_b, m_c, \dots, m_z)$$

$$\mu_b = f_b(p, t, m_a, m_b, m_c, \dots, m_z)$$

.....

welche aber nicht nur auf irgend eine spezielle Phase anwendbar wären, sondern für jede denkbare Phase gelten sollen.

Es sei der Stoff *a* z. B. Sauerstoff; dann zielen wir dahin, das Gesetz zu finden, nach welchem der Wert des Sauerstoffpotentials in

einer beliebigen Stoffmischung aus den physikalischen Umständen  $p$  und  $t$  und den Mischungsverhältnissen  $m_a m_b \dots$  berechnet werden könnte. In derselben Stoffmischung wird dann das Potential des Wasserstoffs  $\mu_b$  den durch die zweite Gleichung angegebenen Wert haben etc. Diese Gleichungen müssten mehrfache Werte für das Potential geben können, je nachdem z. B. die Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff als Knallgas oder zum Teil oder ganz zu Wasser verbunden wären. Jedenfalls könnte aber aus diesen Gleichungen die Zustandsgleichung jeder Mischung von bestimmter oder gesetzmässig veränderlicher Zusammensetzung konstruiert werden.

In diesen Formeln, deren Anzahl gleich der Anzahl bekannter Elemente wäre, wäre unser ganzes chemisches Wissen konzentriert, und sie würden die Eigenschaften der chemischen Individuen ebenso wiedergeben, wie diejenigen der Mischungen. Sie würden uns beispielsweise genau sagen, wie sich ein Zusatz von 1% Jod zu Wasser, Alkohol, Schwefelsäure etc. etc. in den Eigenschaften dieser Stoffe äussert. Koexistierende Phasen könnten bezüglich ihrer Zusammensetzung sofort angegeben werden, wenn die Gleichungen nach  $p, t, m_a m_b \dots$  unter der Voraussetzung aufgelöst würden, dass alle  $p, t$  und alle Potentiale  $\mu_a \mu_b \dots$  in allen Phasen die gleichen Werte haben; natürlich müsste vorher nach der Phasenregel über die Anzahl und Natur der Unabhängigen verfügt werden.

Es kann nun meine obige Aufstellung, dass die Zustandsgleichungen chemischer Individuen in der Phasenlehre als voneinander abhängig, jene der physikalischen Mischungen der ersteren Stoffe aber als voneinander unabhängig zu betrachten seien, kurz dahin motiviert werden, dass bei chemischen Individuen, so weit wenigstens als ihre Beziehungen zur Ableitung der stöchiometrischen Gesetze verwertbar erscheinen, die Möglichkeit der Koexistenz als Phasen bereits vorausgesetzt erscheint, weil ja diese Stoffe gemeinsam als Phasen gewonnen wurden. Bei Mischungen schlechtweg ergeben sich erst dann genügende Bestimmungsstücke für die Angabe der Zustandsgleichung, wenn die Natur und Anzahl der koexistierenden Phasen bestimmt und über die entsprechende Anzahl der unabhängigen verfügt worden ist. Werden keine solchen Bestimmungen getroffen, wird eine einzige Phase in voller Allgemeinheit der Veränderlichkeit der Zusammensetzung in Betracht gezogen, dann würde wohl aus den angenommenen Gleichungen eine höchst allgemeine Zustandsgleichung für alle denkbaren Stoffe folgen, allein dieser Umstand kann gegen meine Ansichten nicht ins Treffen geführt werden, denn er folgt auch aus der Gibbsschen Phasentheorie

in ihrer klassischen Form: Man denke sich die Zustandsgleichungen von  $r$  Phasen gegeben, welche für jede Phase alle denkbaren Werte der Mischungsverhältnisse umfassen. Dann braucht man ja bloss allen diesen Mischungsverhältnissen in allen  $r$  Gleichungen identische Werte zu erteilen, um  $r$  identische Gleichungen zu erhalten! Es kann eben durch kontinuierliche Änderung aller Gehalte jeder Stoff in jeden andern überführt gedacht werden, und weil jede von den  $r$  Zustandsgleichungen diese Vorgänge zu verfolgen gestattet, müssen sie identisch sein.

Dass nun lineare Gleichungen bei ihrer Auflöserung eine Nulldeterminante ergeben, wenn sie voneinander abhängig sind, finde ich in allen mir zugänglichen mathematischen Behelfen bestätigt. Natürlich konnte ich diese Beziehung nur auf chemische Fälle beziehen, und es scheint mir jetzt sogar zweifelhaft, ob ich recht gethan habe, wenn ich auch die Gegenwart „überschüssiger“ oder „indifferenten“ Bestandteile in Betracht zog<sup>1)</sup>. Doch kann ich wohl diese Frage mathematisch besser geschulten Forschern überlassen. Sollte diese Ausdehnung meiner Betrachtung auf teilweise „physikalische“ Fälle berechtigt sein, so müssten dann jedenfalls an Stelle der Gleichungen  $\varepsilon = t\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots$  Differentialgleichungen  $d\varepsilon = t d\eta - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots$  treten. Doch würde dadurch an dem chemischen Teile meiner Erörterungen keine wesentliche Änderung erfolgen.

Zum Schlusse noch eine Bemerkung; aus der vorsichtigen Fassung einer Stelle des Gibbsschen Werkes<sup>2)</sup> könnte man immerhin den Schluss ziehen, dass an der Richtigkeit der Phasenregel jeglicher Zweifel nicht völlig ausgeschlossen ist. Es sei mir nur noch erlaubt, zu bemerken, dass bei Betrachtung des Ursprunges der Phasenregel nach meiner Weise jeder solche Zweifel unmöglich wird. Denn würde einmal ein Fall gefunden, in welchem die Phasenregel scheinbar nicht erfüllt ist, so würde er dem Chemiker nur den Beweis liefern, dass er falsch analysiert hat: Entweder sind Bestandteile übersehen worden (wenn sich die empirisch bestimmte Anzahl unabhängiger Variablen als grösser ergibt als die berechnete) oder es liegen chemische Prozesse, welche nicht vermutet wurden, vor (wenn die Zahl in umgekehrter Richtung abweicht).

Allerdings muss auch betont werden, dass die Ausdehnung der Phasenregel auf die physikalischen Variablen ganz ein Verdienst von Gibbs ist.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 18, 362—363.

<sup>2)</sup> L. c. S. 116: „Daher ist, wenn  $r = n + 2$ , keine Variation (der koexistent bleibenden) Phasen möglich. Es erscheint nicht wahrscheinlich, dass  $r$  jemals grösser sein kann, als  $n + 2$ .“ Die markierte Stelle erscheint im Originale im gewöhnlichen Druck.

Im Anschlusse an obige Bemerkung ergibt sich leicht, dass in meinen Ableitungen bei chemischen Prozessen<sup>1)</sup> die Gleichung bestehen muss:

$$h + \rho = r.$$

Im Originale steht, durch einen inzwischen korrigierten Druckfehler<sup>2)</sup>, zweimal  $\rho > r$  statt  $\rho < r$ . Nun ist  $h$  die Anzahl der möglichen chemischen Reaktionen, aber in allen von mir betrachteten Fällen finden diese Reaktionen nicht statt, sind aber denkbar und also virtuell. Calciumkarbonat und Magnesiumhydroxyd setzen sich bei Gegenwart ihrer Umsetzungsprodukte nicht um, weil jede Affinität fehlt, welche den Prozess betreiben könnte, geradeso wie ein homogener Cylinder auf einer horizontalen Fläche sich nicht wälzte, wenn die Schwerkraft variiert würde. Sieht man also von der Möglichkeit einer solchen Umsetzung ab (wie dies gewiss geschehen wird, wenn ein Analytiker die ihm noch unbekanntes Stoffe untersucht), so erscheint  $h = 0$  und  $\rho = r$ . Die Phasengleichungen werden als unabhängig deklariert werden; ihre Abhängigkeit resultiert als Folgerung aus der virtuellen Möglichkeit der Umsetzung.

Man kann gewiss die chemischen Prozesse sowohl nach der Gibbs'schen als der von mir vertretenen Auffassung verstehen, und es ist bloss eine Frage der Zweckmässigkeit, welcher Auffassung der Vorzug zu geben wäre. Ich hoffe einige Vorteile meiner Ansicht nachgewiesen zu haben, will aber nicht versäumen, nochmals hervorzuheben, dass der einzige wesentliche Unterschied beider Theorien bei der Diskussion der „möglichen“ Bestandteile liegt, und dass eben dort auch bei Chemikern oft noch ungenügend geläuterte Ansichten zu treffen sind.

Ich glaube nachdrücklichst hervorheben zu dürfen, dass sich meine Ansichten dem kontinuierlichen Entwicklungsgange der Wissenschaft genau anschliessen. Wäre Gibbs nicht durch den Nimbus des „chemisch Reinen“ irregeführt worden (und dieser Irrtum fällt in erster Reihe den Chemikern vor zwanzig Jahren zur Last), so hätte er sich vielleicht gar nicht auf das Ungleichheitszeichen im Entropiesatze eingelassen. Dann entfallen aus seinen Entwicklungen die Grenzpotentiale  $M$ , und jeder Stoffgleichung<sup>3)</sup>:

$$\alpha \mathcal{E}_a + \beta \mathcal{E}_b + \dots = z \mathcal{E}_k + \lambda \mathcal{E}_l + \dots$$

entspricht dann nicht mehr die Gleichung<sup>4)</sup>:

$$\alpha M_a + \beta M_b + \dots = z M_k + \lambda M_l + \dots,$$

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 18, 364.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschr. 19, 192.

<sup>3)</sup> L. c. Gleichung (30), S. 82.

<sup>4)</sup> L. c. Gleichung (33), S. 83.

sondern gerade auf die Gleichung:

$$\alpha\mu_a + \beta\mu_b + \dots = \kappa\mu_k + \lambda\mu_l + \dots$$

Der Unterschied zwischen seinem Vorgange und dem von mir vorgeschlagenen schrumpft dann auf ein Minimum zusammen, denn während Gibbs aus der Stoffgleichung eine Gleichung zwischen den Potentialen findet, komme ich umgekehrt von einer Beziehung zwischen den Zustandsgleichungen (und damit auch zwischen den Potentialen) zu einer Stoffgleichung.

Dabei liegt es mir sogar fern, den Gibbsschen Grenzpotentialen  $M$  jede reale Bedeutung abzusprechen, und hoffe ich noch später einmal auf diesen Punkt zurückzukommen. Auch die Valenztheorie, welche wohl vielen Chemikern als beste Stütze der atomistischen Ansichten in der Chemie erscheint, soll später zur Sprache gebracht werden. Vor der Hand möchte ich das Streitobjekt lieber verkleinert als vergrößert sehen und hoffe durch obige Darlegungen die Streitfrage wesentlich vereinfacht und klargelegt zu haben.

Kladno, am 24. Febr. 1896.

---

F. Wald:

Gibbsovo pravidlo.

1896.

54

Listy chemické roč. XX. rok 1896. Strany: 96-99, 115-118

Zapříjemněn Dr. Waldem. náčinn 3. XI 56.  
leden 1956  
F.

Zatavenej pichlo elme levedstava  
do spíně F. W. (Waldem)  
22. 9. 60

Walden 1. 1896.

F. Wald:

Chemistry and Its Laws.

Translated, from the author's German manuscript,  
by J.E. Trevor.

Walden  
inspired F.W.  
C.

Arch. v. 11, str. 15  
Janem 21. 1958 sp. 46

CHEMISTRY AND ITS LAWS

Arch. sv. 11, str. 15  
Janem 2 r. 1958 spis 46

CHEMISTRY AND ITS LAWS

## CHEMISTRY AND ITS LAWS.<sup>1</sup>

BY F. WALD.

(*Kladno in Bohemia, Austria.*)

1. Upon the invitation of Mr. Trevor I communicate in the following a *résumé* of my views and more recent results.

In order to appreciate properly the peculiar position occupied by chemistry in the study of the formation of mixtures, it is first necessary to recall the more general propositions concerning the equilibrium of miscible substances, propositions which we owe to J. W. Gibbs.<sup>2</sup>

The different homogeneous bodies which can be produced from a group of  $n$  components, and whose form and quantity do not necessarily enter into consideration, are designated by Gibbs as *phases*. Phases which can exist together separated by plane surfaces, and whose equilibrium is not dependent upon passive resistences,<sup>3</sup> are termed *coexistent*. The  $n$  components of a phase are independently variable when the phase of  $n+r$  independent variations. A system of  $r$  coexistent phases having as a whole  $n$  independently variable components is capable, according to the Gibbs phase rule, of  $n+2-r$  independent variations.<sup>4</sup>

Respecting the quantities whose variations can be considered together, the studies of Gibbs yield in his equations (99) to (103)<sup>5</sup> a varied choice; the consideration of the quantities  $t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$  being the best for most purposes. We have now to concern ourselves with specifically chemical questions, so for this reason it will be well to make the selection in a manner best corresponding to the

<sup>1</sup> Translated, from the author's German manuscript, by J. E. Trevor.

<sup>2</sup> J. W. Gibbs. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. Transactions of the Connecticut Academy. Vol. 3.

<sup>3</sup> *l. c.* pages 110-112 of the English Edition.

<sup>4</sup> *l. c.* pages 152-153.

<sup>5</sup> *l. c.* page 143.

methods of chemical operations. The chemist operates usually with independently variable temperature  $t$ , variable pressure  $p$  and variable proportions<sup>1</sup> of the  $n$  components. Equation (102) exhibits the relation in which these quantities stand to the function  $\zeta$ , a function which, however, shall not be considered here. The phase rule presupposes that the number of independently variable components is known, while frequently in chemical practice (and always at the outset of the study of yet uninvestigated bodies) a knowledge of these must first be sought. In order to take account of this circumstance, as well as for other reasons, it will be convenient to have a peculiar name for the  $N$  substances of which the system of phases is made up and which are not necessarily identical with the  $n$  components. They shall be termed *system-components*,<sup>2</sup> to denote that possibly the phases can not be prepared *singly* from them because the actual components may occur in the system-components in such distribution that, for the formation of a given phase from the system-components, the transfer of certain quantities of these latter to an adjoining phase would be necessary. This will be the case, for example, when a phase contains less of a component than does either of the system-components.

We shall consider first, however, a case in which the system-components can be regarded as at the same time components of the phases (and accordingly  $N=n$ ); but we wish to emphasize that systems of phases are also possible in which the several proportions of the system-components can have *dependently variable* values, although one considers usually only systems of phases in which the dependence of certain variations of the masses, as demanded by the phase rule, is compatible with the constancy or even possible arbitrary variation of these proportions,—this dependence applying then only to the potentials  $\mu$  of the components<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>*Mischungsverhältnisse.*

<sup>2</sup>For Wald's System-components the translator would suggest the term *Constituents*,—which has been employed during the past two years in his lectures on mathematical chemistry, in making this distinction between constituents and components.

<sup>3</sup>If the proportions, by weight, of dependent components are arbitrarily variable, the corresponding number of components, in unaltered state, obviously must be at the same time *phases* of the system;—their quantity is of course immaterial.

The  $n-r$  independent proportions of the components receive *dependently variable* values when the components are *miscible* in all proportions. We shall presuppose accordingly that the system-components can form a homogeneous phase at any temperature, under any pressure and in any proportions. Suitable examples can be found in homologous series of organic substances, as for example the alcohols, or mixtures of alcohols which are employed in the formation of new mixtures.

In order to characterize our  $N=n$  system-components as at the same time components in general, we further assume them to differ in such wise that no one of them can be produced through combination of the others into a single phase—while in all other respects their chemical character can remain entirely unknown—and we assume also that every phase in the system can be produced *singly* from the system-components.

In the employment of system-components with so unlimited miscibility, every variation in their relative proportions will obviously result in the disappearance of a phase unless it be compensated by  $r-r$  variations, as the phase theory indeed *in general* demands. If  $r$  phases are given and (for  $r \leq n$ )  $p$  and  $t$  are independent, every independent variation will necessitate the changing of  $r-r$  proportions to new values. But this would require very unusual and exceedingly difficult operations, allied to «titration», which would have to be undertaken simultaneously with  $r$  substances in order merely to ensure the existence of the phases.

It may be noted in passing that in the interval which would be required for the execution of these operations, the coexistence of  $r$  phases could not subsist; and that then all  $r$  phases necessarily would have dependently variable composition.

2. Although cases of the presupposed kind can doubtless be realized, there exists probably (because of the enormous experimental difficulties) no single example of an investigation relating to the conditions of coexistence of phases so essentially instable. All actually executed investigations concern cases in which the proportions of the system-components are either entirely arbitrary, or at least may remain constant<sup>1</sup>; the miscibility of natural substances is

<sup>1</sup>Independent variations of the several proportions do not necessarily correspond to independent variations of the system of phases; see last foot-note.

accordingly often far less than we have assumed, or than might generally be the case so far as the phase theory is concerned.

An attempt to follow up the causes of this more limited miscibility of the majority of accessible substances would probably not be worth while; possibly these substances behave differently upon other heavenly bodies or at higher temperatures. In any case, we human beings, our bodies being complicated complexes of phases, could not exist under such conditions.

This limited miscibility manifests itself in gradually differing ways. Often merely the dependent variations of the several proportions disappear, and the circumstance that the corresponding system-components may be united to a homogeneous phase only in certain limited (though still variable) proportions, is very probably related closely therewith. In other cases the phases no longer can be produced singly from the system-components, but only simultaneously in greater number, so that the system-components themselves must be regarded as made up of yet other substances. The miscibility can be even so far restricted that at times impassible limiting values are set to the proportions in which the components can appear.

The number  $n$  of the components is therefore not always identical with the number  $N$  of the system-components; it must be determined empirically.

3. Not all degrees of limited miscibility arouse equal interest in the investigator; the frequent compatibility of constant or even arbitrarily chosen relative proportions of the system-components with the coexistence of phases during other variations, is so common a phenomenon that it is regarded as almost self-evident. The circumstance too that not all substances can be united in all proportions to a homogeneous phase seems even less striking. On the other hand, it must attract attention that frequently phases are obtained which can not be produced *singly* from the system-components, for such phases have often been entirely unknown bodies. These cases are the ones which chemistry has selected as the *first* objects of its study.

An exact discussion of the thermodynamic conditions under which the phenomena of limited miscibility can appear may lead very probably to the conclusion that these phenomena are closely