

related to the existence of *limiting mixtures*, whose content in the single components can not, at least in one direction, be exceeded. Be that as it may, it has been determined by Proust that such mixtures exist, and ever since that time chemistry has made their study its *second task*.

The chemical study of the natural substances falls accordingly into two distinct stages :—in the first, one seeks the number of independent components of the given system-components and of the phases formed from them, or, in other words, the least number of substances requisite for the separate preparation of each of the system-components as well as of each of the phases which are produced ; in the second stage, those phases are sought whose material character remains uninfluenced by the independent variations of the systems of phases in which they arise.

Chemistry, according to this exposition, is concerned solely with the more striking effects of limited miscibility, and therefore with an arbitrary (although very suitable) *selection* of phases and of systems of phases ; and it has determined a series of peculiar laws which apply to them. To account for these laws, it has been deemed necessary hitherto to accept certain hypotheses. My view, on the contrary, is that these laws are simply consequences of the conditions under which the substances in question have arisen and through which they are distinguished from phases in general. The stoichiometric laws hold, not for all phases whatever, but only for very definitely characterized ones ; there apply accordingly to the latter not only all laws to which phases in general are subjected, but also *in addition* certain special relations which must hold good if the phases in question are to satisfy the requirements through which their exceptional position as *chemical phases* is obtained.

4. In the analytical stage of chemical investigations, which must be imagined as beginning in a time when no chemical knowledge whatever had been attained,  $N$  substances are mixed in variable proportions by weight, at variable temperature and under any (usually accidental) pressure, and the number of phases which can exist under the given circumstances is determined. If none of the  $N$  substances can be obtained as single phases by mixing the others, it follows that each must contain at least one component peculiar to

itself. Now it is to be expected that the mixture will be one homogeneous phase; if the experiment yields more than one, each differing from the system-components, we must assume  $r-1$  further components,—and from this it must be concluded that at least  $n \geq N+r-1$  components are present. When single phases turn out to be identical with certain system-components they are not counted; if it appears on the other hand that apparently identical system-components, according to their origin or other circumstances, do give differing systems of phases under otherwise like conditions, then so many more components must be counted as dependent variations of this kind are observed.

These methods of reasoning are still employed in the chemical investigation of unknown substances; they embody an empirical form of the phase rule,—they yield the number of independent components from the observed number of phases and the number of the independent variations consistent with the existence of these phases. If one is convinced that these last data have been correctly determined, he feels equally certain about the number of independently variable components, and sets, with the above mentioned possible corrections,

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

That one can be deceived in this, however, appears from the fact that independently variable components are often discovered even in very thoroughly investigated substances, be it for the reason that single phases have been overlooked because of their small quantity or of their similarity with others, or that the observed number of independent variations is too small. It may also transpire that entirely unsuspected components of these substances can be discovered upon mixing the latter with other bodies.

If the new components thus found render possible *independent* variations of the system of phases, they of course require an increase in the number  $n$  formerly accepted as correct. Otherwise these components can be ignored so long as one is concerned with but a single definite system of phases. But if it be desired to consider simultaneously a number of such systems, it may become necessary to employ the elaborated phase-formula  $n-h+z-r$  of Gibbs, where  $h$  denotes the number of components whose quantity in the system

of phases stands in an invariable ratio by weight to the quantity of others.

5. Chemical systematics is concerned with substances, the number of whose components usually may be regarded as known, and which suffer no change of composition as a result of any dependent variations of the system to which they as phases belong.

In order that a substance may be termed a *chemical individual*:

- a. It must arise from a group of phases in which the several proportions of all the system-components are independently variable, whereby, however, as has been noted often already, the potentials  $\mu$  of certain components (or possibly of all) may yet be dependent;
- b. The system of phases must admit at least one independent variation, from which follows that it can contain at most  $r=n+1$ , or  $r=n-h+1$ , phases respectively;
- c. And finally, during all variations, its character (but not its quantity) must remain appreciably the same as though it, as individual phase, were enclosed in a shell impermeable for every substance.

This latter condition is identical with the requirement of constant composition, but the form of statement here adopted has the advantage of making clear that a substance may be declared a chemical individual before any idea has been formed regarding either its components or the relative proportions in which these components appear.

Accordingly, when we speak of a chemical individual, the question remains entirely open whether the substance is actually undecomposable, or whether we do not yet know how to effect a decomposition of it.

It has not yet been found possible to free from independently variable components certain bodies which are regarded as chemical individuals, but on the assumption that, nevertheless, it is possible to do this, the phase in question is treated as an unchemical mixture of the yet unknown chemical individual with these components.

To term the composition of a phase *chemically constant* is intended to signify briefly that the above enumerated conditions are fulfilled.

If substances which are completely miscible within certain limits are mixed always in the same (although arbitrary) propor-

tions by weight, a product of invariable composition is of course always obtained ; but this kind of constancy is, according to the above definition, not at all a chemical one. If, therefore, it should happen that one component of a body is known to be producible from other components, and it is desired to employ these latter, it must be permissible either to employ these components themselves in independent relations by weight, or else<sup>1</sup> to introduce the complex component, as formed from them, into the system in the form of a chemical compound. In the latter case then the criteria of chemical individuality must be applicable in the first place to the system-component in question. Similarly, when we are called upon to apply the phase rule in the form  $n-h+2-r$ , the phases of constant composition which are obtained may be regarded as chemical individuals only when every one of the components included under  $h$  is employed in a chemical compound.

Substances already recognized as chemical individuals can be prepared of course in any other manner suited to the purpose in hand ; but for each of these bodies methods of preparation must exist through which it is proved to be a chemical individual,—and it is precisely these methods which alone have interest for us. It is to be noted that in the systems produced by these methods, the variations which may be regarded as independent can be no longer chosen arbitrarily. Of the physical parameters  $\rho$  and  $t$ , one at least must be independent, and if the system admits two variations it must be possible to vary both  $\rho$  and  $t$  independently. If yet other variations are permissible, then, together with  $\rho$  and  $t$  all the components which may be present only in chemical union with others in the system-components are dependently variable, and of the system-components themselves all those which at the same time form phases of the system.

6. The aim of chemistry is to resolve all mixtures into chemical individuals, and this result has been reached in surprisingly many cases. We may be justified in assuming, therefore, that all our system-components are chemical individuals, and that the phases formed from them are either themselves chemical individuals or can

<sup>1</sup>If this procedure should be incompatible with the subsistence or constant composition of the phase.

be resolved into such. If a system contain phases of variable composition we may imagine these separated into chemical individuals by ((semipermeable walls)), whereby one phase with dependently variable osmotic pressure is obtained for every independently variable relative proportion of the system-components. Phases whose quantity can neither be increased nor diminished by chemical reactions among the other phases may be ignored entirely, since we omit them from the number of the  $n$  components. But if further phases then remain with dependently variable composition—as, for example, in dissociating water vapor, from which oxygen and hydrogen can be separated, but pure water can not—we can disregard this system of phases altogether. For if its chemical components are all known they must have been recognized as chemical individuals from other systems in which no phases with dependent composition appear.

In the systems which need be considered all phases are accordingly chemical individuals, and all system-components are at the same time phases ; the chemical reactions occurring in these systems must therefore be thermodynamically reversible. In the place of a pressure common to all phases we have possibly a number of osmotic tensions, yet, regardless of this, we may speak of *one* pressure  $\rho$  which is either common to several phases or concerns but a single—arbitrarily chosen—one.

The number of phases can not be greater than  $n+1$  (or  $n-h+1$  respectively), and not less than  $n$  (or  $n-h$ ). No further limitation is imposed upon the character of the phases than that they must be chemical individuals ; but in no wise can anything be stated as to whether one or another contains one component or several. It must be admitted, therefore, on the other hand, that every known compound of several components can belong to a system of phases of the kind here presupposed, in which moreover all of the phases—whether initial or subsequently produced—necessary for the reaction are *compounds* of the  $n$ , or of the  $n-h$ , components.

The correctness of this proposition becomes more clear when its contrary is assumed as correct : that every reaction of chemical compounds involves a co-operation of the free components. Now, for us, only the so-called elements are undecomposable, and indeed

these may not be so to-morrow ; but, apart from this,  $n-r$  elementary components would then have to form phases in every system having  $n-h$  independent components. We should be forced to conclude that even when  $h$  becomes zero two chemical compounds at most of the same substances could be capable of existence under independent temperature and dependent pressure. In chemical analysis, where the pressure is independently variable also, only *one* chemical compound could exist, and no compound could contain dependent ( $h-$ ) components. But these propositions are obviously incorrect, both in themselves and because we have no guarantee that the so-called elements are incapable of further decomposition.

But in order that every compound can be made only from other compounds, there must exist certain relations among the compositions of all, relations which are readily seen to be identical with the familiar laws of simple and of multiple proportions.

If it had ever been noticed that chemistry begins its operations with substances about whose components (either as to their number or their properties) nothing whatever is known, the existence of the stoichiometric laws never could have appeared especially striking. But it seemed more suitable to imagine all chemical compounds as individual phases arising from supposedly undecomposable components ; and in consequence of this all the relations were forgotten which are necessarily bound up with the far more frequent production of these compounds from others.

7. If a system have  $r=n+r$  phases the pressure is independent,—as well as the osmotic tensions eventually to be considered. But the system-components are transformable into the remaining phases and the reverse, and, further, the absolute quantity of each phase is immaterial ; the pressure therefore indeed will be constant at constant temperature, but the volume of the system undergoing reaction will vary.

When only  $r=n$  phases are necessary for a reaction the pressure is still independent, and if we disregard the necessity of osmotic walls there remains no further means of bringing about the reaction. (The reaction is of course supposed possible.) It follows therefore that the reaction here is thermodynamically an entirely unimportant matter, and that it can entail neither change of volume nor devel-

opment<sup>1</sup> of heat. For if, for example, a change of pressure produces no reaction the reaction cannot, on the other hand, effect a change in the volume. If osmotic walls are necessary for the separation of the system into chemical individuals, then this conclusion obviously must be modified in such wise that the sum of the quantities of work concerned in the reaction must disappear. Reactions in which the number of the interacting substances is equal to the number  $n$  (or  $n=h$  respectively) of the components can be realized accordingly, with ordinary chemical means, only when either the substances themselves form mixtures of variable composition, or when bodies are present which, although not directly participating in the reactions, yet render possible the formation of such mixtures. It follows, from the thermal indifference of these reactions, that the sum of the specific heats of the products of the reaction must be equal to the sum of the specific heats of the system-components ;— but the necessity of osmotic walls for the separation of substances into chemical individuals may introduce apparent exceptions. In any case the bodies must all be considered in the state in which they participate in the reaction ; for example, that the specific heat of carbon will not follow certain rules, is related very probably to the circumstance that there are few reactions if any which supply pure carbon reversibly and at the same time satisfy the condition  $r=n$ .

If now it can be proved that by combinations of reactions when  $r=n+1$  a total reaction with  $r=n$  must arise, there will follow for the latter a volume-neutrality, or a work-neutrality respectively. In consequence of this, the quantities of work which are involved in the single reactions must stand in rational numerical ratios. But for this to be true it is merely necessary that some one of the phases be common, with  $r=n+1$ , to at least two of the reactions, and that the two systems shall be mechanically connected in such wise that the quantity of this phase which is produced by one of the reactions shall be consumed by the other.

The stoichiometric laws of chemical masses and volumes are referred through these considerations : *a.* To the peculiar properties of those systems of phases which have been arbitrarily chosen

<sup>1</sup>Positive or negative.

as objects of chemical study, and accordingly to the fact that phenomena of this kind exist ; *b.* To the fact that «(simple)» components need not necessarily occur in every group of phases ; *c.* To general laws of groups of phases. My conceptions, while avoiding all hypotheses, possess the advantage of permitting conclusions to be drawn concerning a series of relations which already have been recognized in part, but have remained without explanation, and which in part have not yet been even suspected.

8. We shall busy ourselves next for a moment with reversible reactions, for which  $r=n$ ; thermodynamically these are wholly indifferent. If we set out from a definite state of a system, subjecting the latter successively to an isothermal and to an adiabatic change of state and then returning it to the initial state by an isothermal and an adiabatic change, we obtain a Carnot's cycle, which remains unaffected so far as all essential data are concerned if yet another chemical transformation forwards and backwards should be introduced at the two stages of constant temperature. But this condition certainly can be satisfied only when for the one independent pressure of the system the Marriotte-Gay-Lussac formula  $\rho v = RT$  holds;—only here  $v$  denotes no longer the volume of a single phase, but the volume of a complex of phases. Since it remains open to us which of the eventual osmotic pressures we desire to regard as independent, this last equation must hold true for every one of them.

Now such reactions often involve a number of phases whose volumes are relatively very small and nearly independent of the temperature and the pressure; these are the non-volatile substances. If their volumes are neglected, the pressure-volume law follows for the remaining phases as approximately true. It is then not necessary that the slight variations which remain should be accounted for through hypotheses, they can be referred to entirely real circumstances. Even though no numerical evidence for the correctness of this view is available as yet, one may, nevertheless, not cast it aside as inadmissible or unfruitful.

9. In Gibbs's phase theory the fundamental equations of the phases are looked upon as independent of one another; and from these equations follow both the values assumed in the individual

phases by the relative proportions of the system-components, and those assumed by the phase-components themselves. Now in all chemical phenomena these quantities take particular values, which can hold good only when the fundamental equations satisfy definite conditions. Their deduction is a purely mathematical matter but we may nevertheless draw attention to the circumstance that for a long time certain relations among the properties of chemical individuals, and accordingly also among their fundamental equations, have empirically been recognized. Entire classes of chemical compounds in fact exhibit analogous chemical properties, as do acids, bases and salts for example, or alcohols, ketones and other organic bodies. Even the elements follow rules,—which find expression in the periodic system. These relations could not possibly exist if the equations of condition of the chemical individuals were as independent of one another as are those of phases in general ; so they also seem to me to furnish a very trustworthy support for my views.<sup>1</sup>

*Kladno, August 1, 1896.*

---

<sup>1</sup> In this article, on page 21, the words "is capable" are missing after the word "phase" on line 14. On page 32 also, line 4, "or" should be "of"; and on the seventh line from below a comma should appear after "hypotheses."

F. Wald:

55  
1897

Lučebné proporce.

Pojednání první. Člasy Chemické, Ročník **XXI**, rok 1897,  
str. 83-86, 101-104, a 127-130.

Výměna misku základní  
ve spisům Flv (duálce)  
č. 47

## Lučebné proporce.

56

Pojednání druhé. Listy chemické roč. XXI. Rok 1897.

Církev konstelativ.

Výpravná a učební muzikál F.M.

~ katalic fand v. M.R.

11

Strany : 166, 167, 168, 193, 194, 195, 233, 234 a 235.

Correlat. Litter. f. physiol. Ch. Pr 253-267 R 22 II.  
Wiss. Verlagsm. Leipzig.

Klauder, 11. II. 1897.

II 1897

Drei chem. Proportionen I

Vijpmunt pro min Pfl  
(Luzerne)

Bzbl. 57  
- 149

Klauder 11. Februar 1897

Deutsch. f. physik. Ch. XXIII. 1. P, 78-89.  
Wihl. Engelmann. Leipzig.

Madras S.V. 1897.

Die chem. Proportionen  
Vigoreux für Spritz-FW  
(Lösung)

22.9.80.

Archiv

## Phasenregel

und

zu 11. Nr. 24b

### Phasen.

Smith, Anzg. Ch. 100.  
(vgl. Ra.).

Unter System versteht man eine Anzahl Stoffe, die sich im flüss. Zustand befinden, oder dem flüss. z. entziehen.

In physikalisch gesonderten Teile eines inhomogenen Systems nennt man seine Phasen.

Flüss. { 1 System mit 1 flüss.  
Dampf } n. " 1 dampff. Phase.

festflüssig } 3 Phasen { vngel. überdruck,  
Bodenkörper } n. " 1 festen fübrig  
n. Dampf.

Beim Erhitzen dissoziert  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$

Bei gew. Druck Zersetzung nicht vollständig war;

Vielmehr Bindung der  $\text{CO}_2$  der Luft  
(Druck des niedrigen Partialdruckes)  $\xleftarrow{\text{Rückbildung}}$

mit steigender T wächst die  $\text{CO}_2$  Spannung  
der  $\text{CaCO}_3 \rightarrow$ . Wenn die gebildete  $\text{CO}_2$   
entweichen kann, wird das  $\text{CaCO}_3$  völlig aus.

Deutsch. f. physik. Ch. XIV. 2. Bd. 315-324.  
Wiss. Angew. Phys.

Madras S. r. 1897.

Archiv

# Phasenregel

und

Ernst H. 26b

Phasen.

Phasen.Smith, Ansg. Ch. Ste 100.

(Phys. Rei.).

Unter System versteht man eine Anzahl Stoffe, die sich im flüss. Zustand befinden, oder dem flüss. z. entziehen.

Die physikalisch gesonderten Teile eines inhomogenen Systems nennt man seine Phasen.

Flüss.	{	1 System mit 1 flüss.
Dampf	{	" " 1 dampff. Phase.

feststehend	{	regel. überdruck,
Bodenkörper	{	festes feste " Dampf.

Beim Erhitzen dissociiert  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$   
Beim gew. Durch Zersetzung nicht wahrnehmbar;  
Vielen der Bindung des  $\text{CO}_2$  der Druck  
(Druck des niedrigen Partialdruckes)  $\xleftarrow{\text{Richtung}}$

mit steigender T nimmt die  $\text{CO}_2$  Uppm.  
des  $\text{CaCO}_3 \rightarrow$ . Wenn die gelöste  $\text{CO}_2$   
entweichen kann, wird das  $\text{CaCO}_3$  völlig aus.

Wenn der Verdampf in einem geschlossenen Raum ausgeführt wird, wo der  $\text{CO}_2$  Druck mehr u. mehr zunimmt, so erreicht das System einen Gleichgewichtszustand.

Ist der Druck grösser als der lglv. Druck der herrschenden  $T$ , so vereinigt sich eine solche Menge  $\text{CO}_2$  mit dem  $\text{CaO}$ , bis der lglv. Druck wieder erreicht ist.

Dieses Verhalten erinnert an die Dissoz. des  $\text{BaO}_2$  u. an den Verd. Vorgang der Flüssigkeiten.

U. so kann man alle im Gleichgewicht befindlichen Systeme nach einem Gesetzmäss. zusammenfassend betrachten.

System Wasser - Wasserdampf : eine Komponentensystem  $\text{CaCO}_3$  :  $\text{CaO}, \text{CO}_2$ , 2 Phasen. " "

System Wasser - Wasserdampf : 2 Phasen  
1 flüssig, 1 Dampff.

System  $\text{CaCO}_3$  : 3 Phasen. 1 feste ( $\text{CaCO}_3, \text{CaO}$ )  
1 Dampff. ( $\text{CO}_2$ )

In dem sys.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf kann man in gewissen Grenzen entweder  $T$  oder Druck beliebig ändern.

aber die Änderung einer der beiden Bedingungen hat die "der anderen" "nachfolge".

Beisp. B. d. Abnahme des Druckes in der Dampfphase würde die Dampfph. verkleinern, wenn die nicht gleichzeitig mit einem fest. Betrag steigen würde.

Dannso würde b. Steigung d.T die ganze Fl. in Dampfform übergehen, wenn der Dampfdruck nicht auch gleichzeitig steigen kann. Wir können also nur eine Bed. ändern - das System ist monovariant.

Auch RaB<sub>3</sub>-System ist "

Ein System ist monovar. wenn die Anzahl der Phasen eins mehr beträgt als die Anzahl der Komponenten.

Wenn wir zu dem System 1Ko, 1Ko-Dampf, 1s hinzutragen und dieses System mit 3 Phasen das Gleichgewicht erreichen lassen; 1 Komponente (wasm) 3 Phasen (fest, fl. fest.)

Die mögliche Änderung im System

Das System ist daher invariant

Daher: für 1. gegebene Anzahl v. Komponenten ist die Anzahl der veränderlichen Bedingungen um so geringer, je mehr Phasen auftreten.

Wenn die Anzahl der Phasen gleich der Anzahl d. Komponenten ist, so ist das System bivariant, wenn die Anzahl der Phasen eins mehr beträgt als die der Komponenten, so ist das System monovariant; beträgt die Anzahl der Phasen zwei mehr als die der Komponenten, so ist das System invariant und allgemein:

Phasen + veränderlichen Bedingungen =

= Komponenten + 2.

Archiv

15

Phasenregel  
und  
physikalische Eigenschaften  
chemischer Verbindungen.

Von

F. Wald.



(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XXIV. 2.  
Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1897.)

# Phasenregel und physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

1. Die Phasenregel von Gibbs statuiert bekanntlich einen einfachen Zusammenhang zwischen der Anzahl Phasen  $r$ , der Anzahl unabhängiger Variationen  $v$  und der Anzahl der unabhängigen Bestandteile  $\nu$ . Diese Beziehung lautet für den Fall, dass nur Temperaturänderungen und Änderungen eines, allen Phasen gemeinsamen Druckes in Betracht zu ziehen sind,

$$v = \nu + 2 - r.$$

Hätte man es auch noch z. B. mit elektrischen Erscheinungen zu thun, also mit drei verschiedenen physikalischen Umständen, so wäre die Zahl zwei durch die Zahl drei zu ersetzen, und man hätte  $v = \nu + 3 - r$ .

Man kann die Gibbssche Formel entweder dazu benutzen, um aus der beobachteten Anzahl der unabhängigen Variationen und der Anzahl Phasen die Anzahl der unabhängigen Bestandteile zu erschliessen, welche ja gewöhnlich verschieden ist von der Anzahl chemischer Bestandteile schlechtweg; oder man kann, wenn man bereits über die Anzahl der unabhängigen Bestandteile orientiert ist, aus der Formel die Anzahl der unabhängigen Variationen bestimmen, und in dieser Art pflegt man die Gibbssche Regel am häufigsten zu verwenden.

Es soll nun darauf hingewiesen werden, dass aus der Phasenregel für einen besonderen Fall eine ganze Reihe interessanter Folgerungen gewonnen werden kann.

2. Man denke sich ein Phasensystem, in welchem die Anzahl Phasen  $r$  gleich ist der Anzahl unabhängiger Bestandteile  $\nu$ ; dann sind jedenfalls so viele unabhängige Variationen erlaubt, als physikalische Parameter in Betracht kommen. Es ist also der Zustand einer jeden Phase durch die Werte der unabhängigen physikalischen Parameter, z. B.  $p$ ,  $t$  u. s. w. gegeben, und zwar wird im allgemeinen die Zusammensetzung aller Phasen variabel sein.

Nun kann aber der besondere Fall eintreten, dass jede von den  $r$  Phasen ein chemisches Individuum ist, und dass also diese Phasen auch bei variablem Druck und variabler Temperatur ihre konstante Zusammensetzung beibehalten und „chemisch rein“ bleiben.

In diesem besonderen Falle werden offenbar Variationen der physikalischen Umstände ohne jeden Einfluss auf unser Phasensystem bleiben, und die Phasen werden sich völlig indifferent verhalten; die einzigen möglichen Änderungen der Zusammensetzung haben wir ja durch die gemachte Prämisse chemischer Reinheit der Phasen ausgeschlossen.

Dieses Resultat ist keineswegs befremdend; so ist beispielsweise von mir an anderer Stelle<sup>1)</sup> dargelegt worden, dass im allgemeinen eine Umsetzung von Stoffen mit  $n$  Bestandteilen nur dann (ohne Änderung der Zusammensetzung) möglich ist, wenn wenigstens  $n+1$  Stoffe an der Umsetzung teilnehmen. Es wird also in vielen Fällen ein solches Phasensystem schon aus dem Grunde keine Umwandlung der Phasen erleiden können, weil dies mit der elementaren Beschaffenheit derselben unverträglich ist. Man erkennt dies in einem speziellen Falle sehr leicht, wenn man sich z. B. die  $r=v$  Phasen einfach als Elemente denkt; dann fehlt notwendig eine weitere Phase, welche die verschwindenden Bestandteile aufnimmt.

Nun kommt man aber auf den Fall, welchen ich besonders hervorzuheben wünsche, wenn man annimmt, dass unsere Phasen so zusammengesetzt sind, dass sie trotz  $v=r$  einer Reaktion fähig wären. Es sollen also einige von den vorliegenden Phasen derart zusammengesetzt sein, dass sie sich quantitativ in die übrigen umwandeln können. Dies ist mit  $v=r$  natürlich nur dann möglich, wenn die Zusammensetzung der Phasen nach irgend einem Abhängigkeitsgesetze geregelt ist; aber für chemische Individuen ist das Vorhandensein solcher Abhängigkeiten in der Zusammensetzung charakteristisch<sup>1)</sup>, und unsere Phasen sind ja chemische Individuen. Der vorausgesetzte, besondere Fall ist jedenfalls möglich.

Wir müssen sogleich ersehen, dass durch diese neue Prämisse der Stand der Dinge keine Änderung erleidet: Die chemische Reaktion, welche bloss im Hinblick auf die Zusammensetzung der Phasen ganz wohl möglich wäre, wird doch nicht eintreten.

3. Auf das Ausbleiben einer chemischen Reaktion weit gehende Schlüsse zu bauen geht im allgemeinen nicht an, da eben für das Nichterfolgen eines Vorganges sehr mannigfache Ursachen massgebend sein können. Es kann aber doch gezeigt werden, dass hier Fälle denk-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 22, 260–261.

bar sind, welche jede Ausflucht abschneiden, und welche beweisen, dass das Ausbleiben einer Reaktion unter den vorausgesetzten Umständen genau kontrollierbare physikalische Ursachen haben müsse. Dies ist der Fall, wenn die Reaktion, um welche es sich handelt, aus Partialreaktionen zusammengesetzt wird, deren jede prompt eintritt. Eine solche Kombination von Einzelreaktionen zu einer Gesamtreaktion hat aber keine Schwierigkeiten.

Denken wir uns, dass wir blos mit Druck- und Temperaturvariationen zu rechnen hätten, und dass wir von einer Reihe chemischer Reaktionen ausgehen, bei welchen jedesmal die Anzahl Phasen um eins grösser ist als die Anzahl unabhängiger Bestandteile; auch hier soll jede Phase ein chemisches Individuum sein und bleiben. Wir haben dann in jedem Phasensystem einen abhängigen physikalischen Parameter, z. B. den Druck. Dieser Gleichgewichtsdruck ist für jede einzelne der betrachteten Reaktionen eine eigentümliche Funktion der Temperatur, und jede von unseren Reaktionen ist notwendig mit einer Volumänderung verknüpft. Bei gegebener Temperatur wird das chemisch umgesetzte Quantum der Phasen bei jeder einzelnen Reaktion genau proportioniert der Volumänderung sein, welche wir eintreten lassen. Die Dissociation wasserhaltiger Salze, des Calciumkarbonates u. s. w. liefert Beispiele dieser Art in hinreichender Anzahl.

Denken wir uns nun, dass gewisse Phasen (welche ja zugleich durchwegs chemische Individuen sein sollen) gleichzeitig in mehreren dieser Einzelsysteme vorkommen; dann haben wir es in der Hand, die einzelnen Reaktionen (durch die willkürlichen Volumänderungen) so zu regeln, dass jedesmal in einem der Systeme von einer bestimmten Phase genau diejenige Menge entsteht, welche in einem zweiten Systeme verbraucht wird. Betrachten wir dann die Summe dieser Einzelprozesse, welche wir künstlich in einen bestimmten Zusammenhang gebracht haben, rechnerisch, d. h. nur im Hinblick auf die quantitativen Verhältnisse als einen Gesamtprozess, so können wir jedenfalls durch richtige Wahl der Partialsysteme, resp. Einzelreaktionen zu einem Gesamtprozess kommen, bei welchem die Anzahl der reagierenden Körper gleich oder gar kleiner ist als die Anzahl ihrer unabhängigen Bestandteile. Diese Möglichkeit ist eben durch die Gesetze gegeben, welche die Zusammensetzung chemischer Verbindungen beherrschen.

Der Gesamtprozess, welchen wir uns jetzt denken, spielt sich in einer Reihe von Phasensystemen ab, deren Volumänderung wir in passende Abhängigkeit gebracht haben; in einzelnen Systemen wird Arbeit geleistet, in anderen konsumiert.

Diese Partialsysteme können nun aber auch wirklich zu einem Gesamtphasensystem vereinigt werden, indem man jene Phasen ganz eliminiert, deren (in mehreren Partialsystemen vorkommendes) Quantum als Summe betrachtet ungeändert bleibt, weil diese Phasen gleichzeitig und gleichmäßig in einzelnen Phasensystemen verbraucht und in anderen erzeugt werden; wir lassen dann eben nur die Bestandteile dieser Phasen direkt aus den letzteren Phasensystemen in die ersten übergehen.

Es ist dabei allerdings nicht sicher, ob in dem so entstandenen Gesamtphasensysteme die nun zur unmittelbaren Berührung gebrachten Phasen noch als chemische Individuen (ohne dass Lösungs-, resp. Mischungsprozesse eintreten) koexistieren werden; aber dies ist immerhin möglich und soll weiterhin vorausgesetzt werden. Man könnte sich allerdings zur Wahrung der chemischen Reinheit der Phasen osmotische Wände zwischen geschaltet denken, doch erscheint mir dieses theoretische Hilfsmittel bei Behandlung so eigenartiger Aufgaben immerhin nicht genügend verlässlich zu sein.

Treffen indessen unsere Prämissen zu, so haben wir nun ein Gesamtphasensystem, in welchem wegen  $v \geq r$  abermals alle physikalischen Parameter als unabhängig betrachtet werden dürfen, und daher müssen sich die Phasen derselben völlig indifferent verhalten. Die Gesamtreaktion, welche in den Partialsystemen nach unserem Belieben glatt vorwärts oder rückwärts geht, bleibt gänzlich aus, denn es sind (wie schon früher einmal bemerkt wurde) bei der vorausgesetzten Anzahl unabhängiger Bestandteile und Phasen nur Änderungen der Zusammensetzung der Phasen ohne Änderungen der Anzahl Phasen möglich; gerade diese einzige möglichen Vorgänge sind aber als unmöglich vorausgesetzt, weil die Phasen durchwegs konstante Zusammensetzung haben.

4. Die hier für einen besonderen Fall aus der Phasenregel vorausgesagte Indifferenz der reaktionsfähigen Stoffe kann unmöglich zufälligen Umständen zugeschrieben werden; denn eine durch zufällige Momente verhinderte Reaktion kann auch durch Zufälle wieder ermöglicht werden, hier darf aber die Reaktion auf keinen Fall erfolgen. Diese Indifferenz muss besondere physikalische Ursachen haben, und die Auffindung derselben giebt eine Fülle physikalischer Beziehungen in den Eigenschaften der reagierenden Stoffe.

In dem supponierten Falle vermögen offenbar die Werte der physikalischen Parameter nicht mehr den Sinn der Reaktion eindeutig zu bestimmen. Wenn beispielsweise eine umkehrbare Reaktion bei ge-

gebener, konstanter Temperatur stattfindend mit einer Volumänderung verknüpft ist, so muss sie vom Drucke abhängig sein. Da unsere Gesamtreaktion von jedem physikalischen Parameter unabhängig ist, so muss sie volumneutral sein, während doch die Teilreaktionen, aus welchen wir sie zusammengesetzt haben, mit Volumänderungen und Arbeitsleistungen verknüpft waren.

Es liegt auf der Hand, dass aus diesem Umstande sehr weitreichende Schlüsse gezogen werden dürfen. Die Teilreaktionen erfolgten in den einzelnen Partialsystemen unter verschiedenen Drucken, während für die Gesamtreaktion nur noch ein Druck in Frage kommt. Wir haben also die Arbeitsleistungen bei den Teilreaktionen auf den gemeinsamen Druck zu berechnen; dabei werden wir nach den bekannten Gesetzen der Thermodynamik je nach Umständen die entsprechende Kompressions- oder Expansionsarbeit hinzuzaddieren oder subtrahieren müssen. Die auf „äquivalente“ Phasenmengen entfallenden Beträge müssen dann so beschaffen sein, dass die Summe der Arbeiten null wird. Diese Summe bleibt für jeden beliebigen Druck im Gesamtphasensystem null; folglich muss auch die algebraische Summe z. B. der Kompressionsarbeiten in den Partialsystemen beim Übergang auf einen höheren Druck null sein. Ist also eine Phase ein Gas, so muss wenigstens noch ein anderes Gas im System vorhanden sein, und während eines von den Gasen entsteht, muss das andere konsumiert werden, denn die Kompressionsarbeit ist bei einem Gase von ganz anderer Größenordnung als bei festen und flüssigen Körpern.

Wenn wir nun noch annehmen, dass wir in der Wahl und Kombination von Prozessen nicht beschränkt sind, so sehen wir, dass das Nullwerden der Arbeitssumme auf sehr mannigfachem Wege erreichbar ist; die dabei in Frage kommenden, verschiedenen Quantitäten derselben Phasen bei verschiedenen Reaktionen stehen aber in rationalen Zahlenverhältnissen, und daraus müssen wir dann schliessen, dass auch die fraglichen Arbeitsgrößen in rationalen Zahlenverhältnissen stehen. Irrationale Zahlen können ja höchstens in einem Verhältnis algebraisch addiert null geben.

Der Schluss, welchen wir gezogen haben, ist nur so lange zwingend, als die Prämissen desselben zugestanden werden; ob aber diese Prämissen in einem gegebenen Falle wirklich erfüllt sind, wird jedesmal besonderer Untersuchung bedürfen. Es wird sich darum handeln, ob wirklich der Fall  $v \geq r$  auf mehr als eine Art realisierbar ist, doch dürfte bei der bekannten Natur der chemischen Verbindungsgesetze die Antwort jedesmal bejahend ausfallen; dann wird aber auch festzustellen

sein, ob die Koexistenz der betreffenden Phasen in chemisch reinem Zustande postulierbar ist. Wird es sich um Gase handeln, deren hervorstechendste Eigenschaft die vollkommene Mischbarkeit ist, so werden einzelne Phasen des kombinierten Systems selbst die Rolle osmotischer Wände spielen müssen. Ob darüber hinaus noch die Einfügung besonderer osmotischer Wände erlaubt ist, lässt sich a priori nicht beurteilen, und es könnte daher eher umgekehrt hier ein Anhaltspunkt darüber gewonnen werden, wie weit man mit der Annahme solcher Wände gehen darf.

5. Die Schlüsse betreffs der Volumneutralität von chemischen Reaktionen, bei welchen alle Phasen chemische Individuen sind und eine gleiche oder grössere Anzahl unabhängiger Bestandteile besitzen als Phasen vorliegen, sowie betreffs der rationalen Arbeitsverhältnisse (und bei gleichem Druck auch Volumverhältnisse) bei den Partialreaktionen sind nicht die einzigen, welche diesem Falle abgewonnen werden können. Wer sich irgendwie mit Thermodynamik befasst hat, wird leicht ersehen, dass analoge Schlüsse dieser Art noch in erklecklicher Anzahl hinzugefügt werden können. Doch wird es zunächst wohl zweckmässig sein, darauf hinzuweisen, dass die oben genannten Folgerungen im engsten Zusammenhange mit dem Volumgesetze von Gay-Lussac stehen, wonach bei Reaktionen von Gasen die Volumina der Gase bei gleichem Drucke in rationalen Zahlenverhältnissen stehen. Wohl bezieht sich die eben gegebene Ableitung nicht auf die Volumina der einzelnen Gase, sondern auf Volumänderungen überhaupt, also auf algebraische Summen, in welchen neben Gasvolumen auch Volumina fester und flüssiger Körper vorkommen können; aber bei allen gewöhnlich vorkommenden Drucken sind die letzteren Volumina nahezu verschwindend klein und können in erster Annäherung vernachlässigt werden. Auch sind die empirisch gefundenen Gesetze betreffs der rationalen Zahlenverhältnisse äquivalenter Gasquantitäten, sowie betreffs der Gleichheit ihrer Kompressionsarbeit für gleiche Druckübergänge bekanntlich keineswegs so exakt zutreffend, dass eine Korrektur derselben durch die zugehörigen Volumina der nichtflüchtigen Reagentien unwahrscheinlich wäre. Dass dabei die üblichen Korrekturen aus dem hypothetischen Molekularvolumen und der Molekularanziehung verschwinden müssten, wäre gewiss nur von Vorteil.

Es muss auch noch bemerkt werden, dass unsere Ableitung des Gay-Lussacschen Gesetzes nur für umkehrbare Reaktionen zutrifft; wenn darüber hinaus auch bei irreversiblen Reaktionen der Gase dieselbe Beziehung gilt, so liegt dies wohl daran, dass für Gase überhaupt bei konstanter Temperatur  $pV$  konstant ist.

Ob analoge Folgerungen in Bezug auf die Volumverhältnisse bei Reaktionen zulässig sind, bei welchen Gase nicht beteiligt sind, entzieht sich noch der Beurteilung. Doch müsste dann, wenn es sich herausstellt, dass hier derartige Gesetze nicht zutreffen, geschlossen werden, dass solche Phasen auch nie chemisch rein koexistieren können.

6. Durch die obigen Darlegungen hoffe ich genügend klargelegt zu haben, warum der gewisse spezielle Fall eines Phasensystems mit ebensoviel Bestandteilen als Phasen ein besonderes Interesse besitzt. Er kann uns den Schlüssel zum Verständnis der Gasgesetze liefern und auch noch andere physikalische Beziehungen chemischer Verbindungen verständlich machen. Doch soll keineswegs geleugnet werden, dass diese Gesetze auf dem angedeuteten Wege kaum gefunden worden wären, wenn sie nicht schon bekannt wären; wir können eben gerade für mehrere Gase die Koexistenz in chemisch reinem Zustande nur unter Vorbehalt als Prämisse ansetzen. Darf diese Prämisse gemacht werden, dann dürfte es allerdings schwer sein, eine einfachere Begründung dieser Gesetze aufzufinden.

Es muss indessen auch noch erwähnt werden, dass gegen die gemachte Überlegung aus dem Wortlaut des Gibbsschen Werkes ein Einwand gemacht werden könnte, welcher mir allerdings nicht zutreffend zu sein scheint. Herr Gibbs bringt von der Anzahl Bestandteile die Anzahl der Reaktionsgleichungen in Abzug und setzt also für die Zahl der unabhängigen Variationen  $(v - h) + 2 - r$ .<sup>1)</sup> Wäre dies in allen Fällen gerechtfertigt, so könnte ein reaktionsfähiges Phasensystem von der Art, wie es hier diskutiert wurde, niemals von allen physikalischen Parametern unabhängig werden, weil bei  $v \geq r$  noch die eine vorausgesetzte Umsetzungsgleichung in Abzug käme. Nun erkennt man leicht, dass die Reaktionsgleichung, welche in dem von uns vorausgesetzten Falle in Betracht kommt, notwendig eine Umsetzungsgleichung sein muss, ganz verschieden also von einer Verbindungs- oder Zersetzungsgleichung. Aus dem Texte der Gibbsschen Abhandlung geht aber wohl hervor, dass Herr Gibbs bei der Konzeption seines Werkes nur Gleichungen der letzteren Art im Sinne hatte, während er allerdings Gleichung 30 (S. 82) derart formulierte, dass sie auch eigentliche Umsetzungsgleichungen umfassen könnte. Da diese Frage wohl nicht ohne Wichtigkeit ist, erlaube ich mir länger dabei zu verweilen. So steht auf S. 80: „... vorausgesetzt, dass all die verschiedenen Bestandteile unabhängig sind (d. h. dass keiner von ihnen aus den anderen

<sup>1)</sup>) Thermodynamische Studien, übersetzt von Ostwald, S. 115.