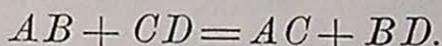
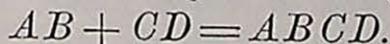


gebildet werden kann) . . .“ Weiter auf S. 81: „Wir wollen nun annehmen, dass die Stoffe  $S_1 S_2 \dots S_n$  nicht alle unabhängig voneinander sind, d. h. dass einige von ihnen aus anderen gebildet werden können.“ Endlich auf S. 82, kurz vor Gleichung 30: „Wenn einige dieser Bestandteile aus anderen gebildet werden können, lassen sich alle diese Beziehungen darstellen durch Gleichungen von der Form . . .“ (folgt die fragliche Gleichung 30).

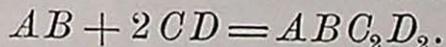
Besonders das erste Citat zeigt recht deutlich, dass Herr Gibbs an Umsetzungsgleichungen nicht gedacht hat; wenn aus zwei Neutralsalzen zwei andere entstehen, so könnte man daraus ein Phasensystem mit vier chemisch reinen Phasen und vier Bestandteilen erhalten. Aus Gründen, welche oben mehrfach berührt wurden, bleibt es fraglich, ob der Grundsatz von der Volumneutralität solcher Reaktionen auf diesen Fall anwendbar sein wird; aber dieser Fall kann doch dazu dienen, um den Unterschied zwischen einer Umsetzungsgleichung und einer Verbindungs-Zersetzungsgleichung klarzulegen. Bei einer Umsetzung müssen wenigstens zwei Produkte aus wenigstens zwei ursprünglichen Körpern mit wenigstens vier Bestandteilen entstehen, während bei einer Gleichung der anderen Art ein einziger Stoff in wenigstens zwei zerfällt, oder beliebig viele sich zu einem einzigen vereinigen. Dieser Umstand erscheint vom mathematischen Gesichtspunkte sehr unwesentlich zu sein, ist aber chemisch von höchster Bedeutung; er entscheidet nämlich darüber, wie viele besondere Stoffe notwendig und hinreichend sind, um jede Phase für sich darzustellen. Eine Wechselersetzung einfachster Art erfolgt nach dem Schema



Nimmt man dafür einen Verbindungs-Zersetzungs Vorgang, so hätte man etwa



Eine vierte Phase wäre nur durch einen weiteren derartigen Prozess erhältlich, z. B.



Addiert man beide Gleichungen, so hat man formal eine ebensolche Gleichung wie bei der Wechselersetzung; um aber jede Phase einzeln herzustellen, braucht man im ersteren Falle unbedingt die vier Stoffe  $A, B, C, D$ , im zweiten aber eben nur die zwei  $(AB)$  und  $(CD)$ . Bei der Umsetzung tritt eine neue Verteilung der Bestandteile ein, während ein komplexer Bestandteil wie  $SO_3$  oder  $H_2O$  ungeteilt aus einer Phase in die andere übergehen kann. Es ist nun meine feste Überzeugung, dass man das Abhängig- oder Unabhängigsein eines Bestandteiles nicht danach beurteilen darf, ob eine mathematische Beziehung vorliegt oder nicht, denn eine solche ist bei gutem Willen bei

jeder chemischen Reaktion auffindbar, dass man vielmehr auf die einzig zulässige Definition eines Bestandteiles zurückgehen muss; Bestandteile eines Stoffes sind diejenigen Stoffe, aus welchen er ohne Nebenprodukte (also allein, einzeln) darstellbar ist. In die Phasenregel ist dann für  $\nu$  die Anzahl Stoffe einzuführen, welche hinreichend, aber auch unerlässlich notwendig sind, um jede einzelne Phase einzeln zu gewinnen. Es ist durch die obigen Citate wohl auch erwiesen, dass Herr Gibbs derselben Überzeugung war, und dass er nicht die Absicht hatte, durch seine Gleichung 30, sowie durch die Erläuterung zur Phasenregel auf S. 115 die gegenteilige Anschauung zu vertreten. Herr Gibbs dürfte den Unterschied zwischen einer Verbindungs- und Zersetzungsgleichung und einer chemischen Umsetzungsgleichung ganz übersehen haben, und dies ist sehr begreiflich, da dieser Unterschied zwar von jedem Chemiker gefühlt wird, aber bisher nie mathematisch völlig klargelegt wurde. Eben aus diesem Grunde möchte ich diesen Punkt, welcher auch für die weitere Entwicklung meiner Ansichten sich als sehr wesentlich erweisen wird, hier erschöpfend behandelt haben. Zu diesem Behufe sei an die Bezeichnungen erinnert, deren ich mich bei einer früheren Gelegenheit bediente<sup>1)</sup>. Eine Reihe von Bestandteilen wurde mit  $a b c \dots n$  bezeichnet, eine Reihe von Mischungen mit den Ordnungszahlen  $1, 2, \dots j$ . Der Gehalt dieser Mischungen an den vorgenannten Bestandteilen wurde derart bezeichnet, dass z. B.  $a_1 a_2 \dots a_j$  die Quantitäten des Bestandteiles  $a$  in der Gewichtseinheit der ersten, zweiten, etc. bis  $j$ -ten Mischung angab. Bei einer Umsetzung dieser Mischungen, derart, dass aus einigen von ihnen andere aus derselben Reihe entstanden, wurden die zugehörigen Mengen der reagierenden Mischungen mit  $x_1 x_2 \dots x_j$  bezeichnet und  $x_j = 1$  genommen. Der Ausdruck für die Beständigkeit der Mengen eines jeden Bestandteiles war dann durch die  $n$  Gleichungen gegeben

$$x_1 a_1 + x_2 a_2 + \dots + a_j = 0$$

$$x_1 b_1 + x_2 b_2 + \dots + b_j = 0$$

$$\dots \dots \dots$$

$$x_1 n_1 + x_2 n_2 + \dots + n_j = 0.$$

Über die Vorzeichen der  $x$  ist dabei nichts bekannt, doch muss begreiflicherweise wenigstens ein  $x$  ein entgegengesetztes Vorzeichen haben, als die übrigen. Denken wir uns nun, dass z. B. die beiden Bestandteile  $a$  und  $b$  einen komplexen Bestandteil bilden. Dann können wir aus der für den Bestandteil  $a$  geltenden Gleichung ohne weiteres

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 22, 259.

jene für den Bestandteil  $b$  erhalten, indem wir erstere mit einem Faktor, z. B.  $\lambda_a$ , multiplizieren. Es ist dann  $\lambda_a = b_1/a_1 = b_2/a_2 = \dots = b_j/a_j$ . Da die Gleichung für  $a$  mit jedem beliebigen Faktor multipliziert richtig bleibt, kann die Zahl der Komponenten des komplexen Bestandteiles auch beliebig gross sein, ohne dass daraus für die Werte der Grössen  $x_1 x_2 \dots x_j$  irgend welche Konklusion fliessen würde. Nur müssen, dem Begriffe eines Bestandteiles entsprechend, diese Faktoren notwendig positiv sein. Man sieht, wie hier  $n \geq j$  wird.

Wäre ein komplexer Bestandteil aus mehreren Bestandteilen, z. B.  $a, b, c \dots$  gegeben, so wäre die Beziehung unter ihnen gegeben durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} \lambda_a a_1 &= \lambda_b b_1 = \lambda_c c_1 = \dots \\ \lambda_a a_2 &= \lambda_b b_2 = \lambda_c c_2 = \dots \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \lambda_a a_j &= \lambda_b b_j = \lambda_c c_j = \dots, \end{aligned}$$

wofür auch geschrieben werden kann

$$\lambda_a a_1 - \lambda_b b_1 = 0 \quad \lambda_a a_1 - \lambda_c c_1 = 0 \text{ etc.}$$

Handelt es sich nun um eine Wechselersetzung, so ist die für  $n \geq j$  erforderliche Beziehung in der Zusammensetzung der Mischungen eine formal ganz ähnliche, aber doch wesentlich andere. Es sind dann Gleichungen von der Form erfüllt

$$\begin{aligned} \lambda_a a_1 + \lambda_b b_1 + \lambda_c c_1 + \dots &= 0 \\ \lambda_a a_2 + \lambda_b b_2 + \lambda_c c_2 + \dots &= 0 \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \lambda_a a_j + \lambda_b b_j + \lambda_c c_j + \dots &= 0. \end{aligned}$$

Hier ist die Zahl der Glieder in jeder Gleichung grösser als bei komplexen Bestandteilen, zugleich unterliegen aber auch die Faktoren  $\lambda$  nicht mehr der Bedingung, dass sie durchweg positiv sein müssen. Diese Unterschiede machen es aber genügend verständlich, dass Beziehungen, welche mit den vorher geschilderten Prämissen (für komplexe Bestandteile) abgeleitet werden, nicht unbesehen auf Fälle übertragbar sind, in welchen es sich um eigentliche Umsetzungen im chemischen Sinne (mit einem anderen Ausdruck um Wechselersetzungen) handelt.

7. Durch die vorstehenden Entwicklungen glaube ich gezeigt zu haben, dass aus der Phasenregel von Gibbs unter gewissen Prämissen eine Reihe von physikalischen Beziehungen unter den an der Reaktion beteiligten Stoffen abgeleitet werden kann, und zwar besonders das Gesetz der rationalen Volumverhältnisse der Gase, wie es von Gay-Lussac aufgestellt worden war.

Kladno, 5. Oktober 1897.

(Separat-Abdruck „aus Zeitschrift für physikalische Chemie“, XXIV. 3. 1897.)

Wald 16  
Archiv

## Notiz über eine sehr merkwürdige Erscheinung.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

(Mit 1 Figur im Text.)

In seiner letzten Abhandlung über die Bildung und Umwandlung fester Körper kommt Herr Prof. Ostwald zu dem Satze, „dass beim Verlassen irgend eines Zustandes und dem Übergang in einen stabileren nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht wird, sondern der nächstliegende“<sup>1)</sup>. Kurze Zeit vorher kam auch Herr Bancroft bei dem Studium derartiger Erscheinungen zu der Folgerung: „Es scheint, als ob man die Verallgemeinerung machen könnte, dass im Falle plötzlicher Fällung die weniger beständige Form zuerst erscheint.“<sup>2)</sup>

An der Richtigkeit der durch diese Sätze ausgesprochenen Tatsache kann also kaum ein Zweifel sein, wenn sie vielleicht auch noch nicht als ein Gesetz, sondern nur als Regel betrachtet werden mag. Indessen hat Herr Ostwald eine äusserst scharfsinnige Begründung für diesen Satz gegeben, wonach er geradezu als allgemein gültiges Gesetz betrachtet werden müsste. Ich möchte nun zunächst hervorheben, dass gegen die Begründung nicht unerhebliche Bedenken geltend gemacht werden können. Um die Diskussion zu erleichtern, will ich auszugsweise Herrn Ostwalds Darlegung wiederholen; auch sei die zugehörige Figur 4 (siehe folgende Seite) nochmals abgedruckt.

„Verfolgen wir eine Isotherme einer gasförmigen Form von rechts nach links, so haben wir zunächst von  $a$  nach  $b$  die Hyperbel des Gaszustandes, und dort setzt sich die Gerade des heterogenen Gleichgewichts für die beständigste Phase an. Schliesst man die Berührung mit dieser Phase aus, so verfolgt der Stoff den Weg weiter bis  $b'$ , wo die weniger beständige Phase mit dem gasförmigen im Gleichgewichte sein würde. Wird auch mit dieser die Berührung ausgeschlossen, so geht der Stoff schliesslich durch den Punkt  $\beta$  in das Gebiet der labilen Zustände über. Die zugehörige Zustandsänderung wird durch die von  $\beta$  aus nach unten gezogene Ordinate dargestellt, und diese muss notwendig zuerst die Linie  $b'd'$  der weniger beständigen Form treffen, bevor sie die der beständigeren Form erreicht.“

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 22, 306—307.

<sup>2)</sup> Referat in dieser Zeitschr. 23, 192.

## Notiz über eine sehr merkwürdige Erscheinung.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

(Mit 1 Figur im Text.)

In seiner letzten Abhandlung über die Bildung und Umwandlung fester Körper kommt Herr Prof. Ostwald zu dem Satze, „dass beim Verlassen irgend eines Zustandes und dem Übergang in einen stabileren nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht wird, sondern der nächstliegende“<sup>1)</sup>. Kurze Zeit vorher kam auch Herr Bancroft bei dem Studium derartiger Erscheinungen zu der Folgerung: „Es scheint, als ob man die Verallgemeinerung machen könnte, dass im Falle plötzlicher Fällung die weniger beständige Form zuerst erscheint.“<sup>2)</sup>

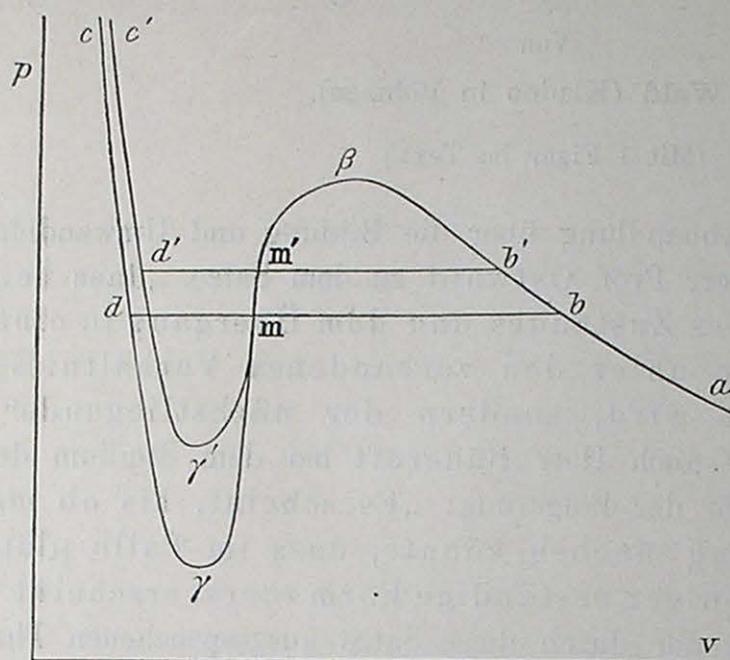
An der Richtigkeit der durch diese Sätze ausgesprochenen Tatsache kann also kaum ein Zweifel sein, wenn sie vielleicht auch noch nicht als ein Gesetz, sondern nur als Regel betrachtet werden mag. Indessen hat Herr Ostwald eine äusserst scharfsinnige Begründung für diesen Satz gegeben, wonach er geradezu als allgemein gültiges Gesetz betrachtet werden müsste. Ich möchte nun zunächst hervorheben, dass gegen die Begründung nicht unerhebliche Bedenken geltend gemacht werden können. Um die Diskussion zu erleichtern, will ich auszugsweise Herrn Ostwalds Darlegung wiederholen; auch sei die zugehörige Figur 4 (siehe folgende Seite) nochmals abgedruckt.

„Verfolgen wir eine Isotherme einer gasförmigen Form von rechts nach links, so haben wir zunächst von  $a$  nach  $b$  die Hyperbel des Gaszustandes, und dort setzt sich die Gerade des heterogenen Gleichgewichts für die beständigste Phase an. Schliesst man die Berührung mit dieser Phase aus, so verfolgt der Stoff den Weg weiter bis  $b'$ , wo die weniger beständige Phase mit dem gasförmigen im Gleichgewichte sein würde. Wird auch mit dieser die Berührung ausgeschlossen, so geht der Stoff schliesslich durch den Punkt  $\beta$  in das Gebiet der labilen Zustände über. Die zugehörige Zustandsänderung wird durch die von  $\beta$  aus nach unten gezogene Ordinate dargestellt, und diese muss notwendig zuerst die Linie  $b'd'$  der weniger beständigen Form treffen, bevor sie die der beständigeren Form erreicht.“

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 22, 306—307.

<sup>2)</sup> Referat in dieser Zeitschr. 23, 192.

Zunächst scheint es mir sehr misslich, darüber abzusprechen, welcher Weg von  $\beta$  aus eingeschlagen wird; auf den hypothetischen ab-



steigenden Zweigen  $\beta\gamma$ , resp.  $\beta\gamma'$  ist der Zustand eigentlich nur dann labil, wenn der Druck nicht entsprechend reguliert wird. Ist z. B. das Gas in einem Cylinder mit reibungslosem Kolben eingeschlossen, und wird die Zustandsänderung von  $a$  aus über  $bb'$  in der Weise bewirkt, dass der Druck all-

mählich gesteigert wird, so muss die Masse beim Überschreiten des Punktes  $\beta$  zusammenschnappen. Ist aber der Kolben nicht frei von Reibung, sondern wird er zwangsläufig bewegt, so kann das Gas über  $\beta$  hinaus eben so gut im Gleichgewicht bleiben, wie vorher. Keineswegs ist es sicher, dass die Zustandsänderung längs der von  $\beta$  herabsteigenden Ordinate stattfinden wird.

Wird nun aber auch zugegeben, dass die so oder anders erfolgende Zustandsänderung zuerst die Linie der minder stabilen Form schneidet, so folgt daraus keineswegs, dass nun diese Form auch entstehen muss. Wäre irgend ein Umstand vorhanden, welcher die Bildung dieser Form begünstigt, so wäre es kaum gelungen, über den Punkt  $b'$  hinaus bis  $\beta$  zu kommen. Ebenso wie die Punkte  $b$  und  $b'$  ohne Umwandlung passiert wurden, können auch die Punkte  $m'$  und  $m$  oder andere, ähnlich gelegene, ohne Umwandlung passiert werden.

Es kommt bei dieser ganzen (natürlicherweise sehr hypothetischen) Betrachtung auch noch wesentlich auf den Punkt an, wo sich die Kurve  $ab\beta$  in die beiden Zweige  $\gamma c$  und  $\gamma'c'$  gabelt. Dieser Punkt kann eben so gut auch schon in  $\beta$  liegen, und dann wird man sich sagen müssen, dass die Entscheidung darüber, auf welchem Zweige die Umwandlung fortschreiten wird, durchaus nicht von der gegenseitigen Lage der Linien im Diagramm abhängen kann, dass sie vielmehr von Fall zu Fall verschieden ausfallen wird, indem irgendwelche Nebenumstände den Ausschlag geben. Nicht die thermodynamischen Eigenschaften der frag-

lichen Substanzen selbst, sondern ihre Beziehungen zu anderen, zufällig anwesenden Körpern werden sich als massgebend erweisen.

Der gewiss sehr geistreichen und bestechenden Argumentation kommt also, wie ich glaube, nur sehr geringe Beweiskraft zu, und es erscheint wünschenswert, für die fragliche Regel eine möglichst einfache Begründung aufzufinden. Diese hat nun auch Prof. Ostwald schon im Sinne gehabt, wie aus seiner Abhandlung deutlich hervorgeht; doch scheint er sie nicht für hinreichend gehalten zu haben.

Die Thatsache, um welche es sich handelt, ist doch folgende: Wenn neben einer stabilen (oder doch stabileren) Form noch eine minder stabile existiert, so entsteht sehr häufig die minder stabile vorher, und übergeht erst nachträglich in die stabilere Form. Stellt man in diesem Satz für das Wort „existiert“ die Worte „bekannt ist“, so erhält er zunächst ein sehr sonderbares Aussehen, wie man sich durch eine Probe überzeugen kann. Nun kehre man aber den Satz um und sage: „Entstehen minder stabile Formen früher, als die stabileren, so sind sie bekannt, andernfalls gewöhnlich unbekannt“ oder: „Labile Formen bleiben meist unbekannt, wenn sie nicht vor der Bildung der stabileren Form auftreten“. Dies klingt gewiss äusserst plausibel, denn die einmal entstandenen stabilen Formen werden nie in die minder stabilen übergehen. Herr Prof. Ostwald bemerkte auch selbst in diesem Sinne: „Dass ein derartiges Verhältniss, wenn auch nicht als Gesetz, so doch als häufig zutreffende Regel besteht, geht schliesslich schon aus der einfachen Thatsache hervor, dass man überhaupt die metastabilen Formen morphotroper Stoffe kennt“.

Nun ist allerdings die Erscheinung selbst, warum nicht jedesmal die stabilste Form entsteht, noch nicht erklärt; man kann aber leicht nachweisen, dass die Entstehung einer neuen Phase immer durch Keime bedingt sein muss, wenn dieselben auch beliebigen anderen festen Körpern angehören können, und wenn auch z. B. die Gefässwände selbst an deren Stelle treten können. Es ist zweifellos, dass jeder solche Vorgang einen zeitlichen Verlauf hat, also nie absolut momentan stattfinden kann; dann ist aber in jedem Punkte der umwandlungsfähigen Masse die gleiche Wahrscheinlichkeit für den Beginn des Vorgangs gegeben. Wäre nun die Übersättigung allein zum Beginn des Vorgangs hinreichende Bedingung, so müsste der Vorgang eben momentan in der ganzen Masse stattfinden. In Wirklichkeit muss die Umwandlung an bestimmten Punkten beginnen, und diese Punkte müssen also von den anderen durch irgendwelche besondere Momente ausgezeichnet sein. Da Temperatur, Druck u. s. w. bei derartigen Erscheinungen

nicht ausschlaggebend sein können, kann nur die Beschaffenheit der Wände, zufällig anwesender Fremdkörper u. s. w. massgebend sein. Die Rolle, welche bei der Überkaltung u. dergl. gewöhnlich Keime der auszuscheidenden Phase selbst durch ihre Kohäsion spielen, übernehmen andere Stoffe durch ihre Adhäsion zu der Phase. In beiden Fällen sind es Oberflächenwirkungen, nur von verschiedener Grösse und mit verschiedenen Namen.

Ist dies richtig, dann sehe ich keine Schwierigkeit mehr, diese Erscheinungen zu verstehen. Wir lernen allerdings recht häufig minder stabile Formen dadurch kennen, dass ein Umwandlungspunkt existiert, bei welchem sich die Stabilitätsverhältnisse umkehren, dass aber dieser Punkt passiert werden kann, ohne die zu erwartende Zustandsänderung hervorzurufen. Dann beweist dieses Ausbleiben der Umwandlung selbst schon, dass die äusseren Bedingungen für die Bildung der jetzt stabileren Form zufällig minder günstig liegen; es ist dann nicht mehr überraschend, wenn auch bei anderen Gelegenheiten die minder stabile Form leichter auftritt. In Fällen, in welchen nie ein Moment zu Gunsten der Bildung einer minder stabilen Form spricht, lernen wir eben auch diese Form nie kennen.

In gleichem Sinne möchte ich die von Herrn Ostwald als eigentlich labile aufgefassten Zustände immer noch als metastabile deuten; wenigstens scheint es mir sehr fraglich, ob es jetzt schon gelungen ist, in das Gebiet wirklich labiler Zustände vorzudringen. Sind zur Ausscheidung der Phase nicht mehr Keime des gleichen Stoffes erforderlich, so ist es doch wahrscheinlich, dass andere Stoffe deren Stelle vertreten. Da man es hier mit schwer kontrollierbaren Bedingungen zu thun hat, wird auch der wenig regelmässige Verlauf dieser Vorgänge verständlich. Mit der Zeit dürfte es aber dahin kommen, dass wir ganz nach Belieben werden diese oder jene Form entstehen lassen können; Herrn Prof. Ostwalds Experimente selbst zeigen, dass dieses Gebiet nicht unnahbar ist.

Zusammengefasst lautet also die Ansicht des Verfassers: Das von Prof. Ostwald aufgestellte Gesetz, dass bei stofflichen Umwandlungen nicht die stabilste, sondern die nächstliegende Form bevorzugt wird, ist theoretisch nicht genügend zu begründen. Es ist vielmehr nur eine Regel, deren gewöhnliches Zutreffen durch äusserliche Umstände bedingt und genügend verständlich ist.

Kladno, am 4. Oktober 1897.

1897

Elementare chem. Physik.  
2. f. phys. Ch. 24, 633-50

Abchnitt.

LEIPZIG  
1898.6.14  
2

Montant du mandat en chiffres.

M 3.75

Name, Wohnort und Wohnung (Straße und Nr.) des Absenders:  
 Désignation de l'expéditeur:  
**Johann Ambrosius Barth**  
 Inhaber: Arthur Meiner  
**Verlagsbuchhandlung**  
**Johannsgasse 6**  
**Leipzig**

Den 15/ 18 98  
 Le 11 18 98

Elementare chem. Betracht.

Z. f. phys. Ch. 24, 633-50

Abchnitt.

Coupon

Kann dem Empfänger abgetrennt  
werden.

Peut être détaché par le  
destinataire.



M Schmidt.



Betrag der Post-Annahme  
in Siffern.  
Montant du mandat en  
chiffres.

13.75

Name, Wohnort und  
Wohnung (Straße und Nr.)  
des Absenders:

Désignation de l'envoyeur:

Johann Ambrosius Barth

Inhaber: Arthur Meiner

Verlagsbuchhandlung

Johannessgasse 6

Leipzig

Den  
Le

157 18 98  
11 18

Als Honorar für Referate i. d. Bei-  
blättern 1897. 1/8 Bag. M. 3. 75

F. Wald:

Elementární úvahy lučebné.  
Listy chemické XXII. rok 1898. Strany: 161, -165.

57

Zapříčení Dr. Wald: vácena

květen 1956, 3. XI 56.  
F. F.

Ceriu konicfala

Výjimka pro spisy Fw (lesakia)

*Z. f. physik. Ch. XXV. 3. P. 526-535.  
Wilk. Engelmann, Leipzig.*

*Wladis, A. N. 1898.*

*III*  
Archiv <sup>18</sup>

# Verbindung und Substitution.

Von

F. Wald.

---

(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XXV. 3.  
Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1898.)

XIII  
48  
Archiv

# Verbindung und Substitution.

Von

F. Wald.



(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XXV. 3.  
Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1898.)

## Verbindung und Substitution.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

1. Die beiden im Titel genannten Schlagworte markieren einen wichtigen Umschwung in der Entwicklung unserer chemischen Anschauungen während des jetzigen Jahrhunderts, welcher sich an die beiden Namen Berzelius und Dumas knüpft. Berzelius dachte sich kompliziertere chemische Verbindungen in der Weise entstehend, dass die Elemente zunächst zu Verbindungen, wie Säure und Base (resp. nach der neueren Bezeichnung zu Anhydriden) zusammentreten, und diese sich weiter neuerdings verbinden. Dumas machte auf den eigentümlichen Umstand aufmerksam, dass bei der Einwirkung von Chlor auf organische Körper genau die Hälfte des Chlors sich mit Wasserstoff verbindet, während die andere Hälfte in die organische Verbindung eingeht, und damit also gleichsam „an die Stelle des Wasserstoffs“ eintritt. Diese Beobachtung, welche weiterhin in mannigfachen Formen immer wieder gemacht werden konnte, lieferte die Wurzel für die Ansicht, dass das „Molekül“ Chlor aus zwei „Atomen“ besteht; sie liess die Zusammensetzung grosser Reihen von Verbindungen auf bestimmte „Typen“ beziehen und führte dadurch zur Valenzlehre. Indem man schliesslich das Bild des „an die Stelle Tretens“ wörtlich nahm und in räumlichen Zeichen fixierte, gelangte man zur Strukturtheorie. Heute will man durchaus jeden chemischen Vorgang als Substitution betrachten.

Zweck dieser Zeilen ist, nachzuweisen, dass man nur dann an Substitution denken kann, wenn man in der Reaktionsgleichung eine hinreichend grosse Anzahl wirklicher oder fingierter Bestandteile hat. Ohne künstliche Vermehrung der Bestandteile kann man nur dann die Substitution als erfolgend betrachten, wenn eine wahre, chemische Wechselzersetzung vorliegt; indessen wird es notwendig sein, erst näher zu untersuchen, welche Reaktionen als wahre Wechselzersetzen aufzufassen sind.

2. In einer Abhandlung, welche vor kurzer Zeit in dieser Zeitschrift erschien<sup>1)</sup>, habe ich schon die Merkmale einer Wechselersetzung besprochen; ich habe mich redlich bemüht, diesen Unterschied mir selbst und dem Leser völlig klar zu legen, gestehe aber unumwunden, dass es mir damals noch nicht gelungen ist, den Gegenstand so zu erschöpfen, wie ich es beabsichtigte.

Es ist gewiss merkwürdig, dass heutzutage über die charakteristischen Merkmale einer chemischen Wechselersetzung überhaupt noch Untersuchungen notwendig sind; man sollte doch meinen, dass über diese Dinge, welche ein Chemiker in der lebhaftesten Weise empfindet, schon längst volle Klarheit vorhanden sein muss. Indessen ist dies leider nicht der Fall, und ähnlich ungeklärte Gefühlsangelegenheiten sind auf chemischem Gebiete noch mannigfach vorhanden; in meiner letzten Abhandlung<sup>2)</sup> habe ich beispielsweise noch Betrachtungen darüber angestellt, wann zwei Stoffe chemisch identisch und wann sie chemisch verschieden sind, und bin durchaus nicht der Meinung, dass meine Untersuchung überflüssig war und ohne Resultat geblieben ist. Vielleicht werden diese Beispiele dazu beitragen, auch andere zur Pflege solcher Studien anzuregen.

Im Laufe meiner (nun bereits fünf Jahre beanspruchenden) Studien über die chemischen Grundgesetze gelang mir wohl kein glücklicherer Griff, als die Illustration chemischer Eigenheiten durch unchemische Beispiele. In dieser Weise konnte ich zeigen, dass chemische Verbindungen betreffs ihrer Zusammensetzung notwendig irgend welchen Gesetzen folgen müssen, weil die Zahl ihrer Bestandteile nie a priori definitiv angebar ist<sup>3)</sup>. Die gleiche Methode führt auch zur vollen Aufklärung der Eigenheiten eines Substitutionsvorganges.

3. Es würde zu weit führen, wenn ich die eben angezogene Darlegung hier nochmals wiederholen sollte, und ich muss dieselbe daher als bekannt voraussetzen. Ich gedenke von den multiplen Proportionen in der vorliegenden Arbeit keine Nutzenanwendung zu machen, und daher genügt es, wenn sich der Leser bloss meine Ableitung der Abhängigkeitsgesetze in der Zusammensetzung chemischer Verbindungen<sup>4)</sup> aneignet. Wir denken uns nun wieder eine Reihe von chemisch indiffe-

<sup>1)</sup> Phasenregel und physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen: Diese Zeitschr. 24, 317—324.

<sup>2)</sup> Elementare chemische Betrachtungen: Diese Zeitschr. 24, 633—650.

<sup>3)</sup> Die chemischen Proportionen: Diese Zeitschr. 22, 253—267.

<sup>4)</sup> l. c. 258—261, Abschnitt 6 und 7.



Wir hätten dann um eine Gleichung mehr, aber diese ist für die Berechnung der Unbekannten  $x_1 \dots x_j$  völlig entbehrlich, indessen kann an deren Stelle auch die erste Gleichung entfallen, aus welcher ja die neue entstanden ist.

Addiert man beispielsweise die zweite und dritte Gleichung, so ergibt sich eine neue Gleichung, welche einem neuen Bestandteile  $p$  zugeschrieben werden kann; wir hätten dann statt:

$$x_1 (b_1 + c_1) + x_2 (b_2 + c_2) + \dots + x_j (b_j + c_j) = 0,$$

einfacher: 
$$x_1 p_1 + x_2 p_2 + \dots + x_j p_j = 0.$$

Um die Betrachtung allgemeiner halten zu können, denken wir uns indessen die beiden Gleichungen für die Bestandteile  $b$  und  $c$  vorher mit je einem beliebigen Faktor  $\lambda_b$  und  $\lambda_c$  multipliziert; dann haben wir:

$$x_1 (\lambda_b b_1 + \lambda_c c_1) + x_2 (\lambda_b b_2 + \lambda_c c_2) + \dots + x_j (\lambda_b b_j + \lambda_c c_j) = 0,$$

und: 
$$p_1 = \lambda_b b_1 + \lambda_c c_1$$

$$p_2 = \lambda_b b_2 + \lambda_c c_2$$

$$\dots \dots \dots$$

In analoger Weise könnten wir durch Subtraktion zweier Gleichungen, z. B. jener für die Bestandteile  $d$  und  $e$  unter Anwendung von Faktoren  $\lambda_d$  und  $\lambda_e$  eine Gleichung für einen Bestandteil  $q$  erhalten:

$$x_1 (\lambda_d d_1 - \lambda_e e_1) + x_2 (\lambda_d d_2 - \lambda_e e_2) + \dots + x_j (\lambda_d d_j - \lambda_e e_j) = 0,$$

oder: 
$$x_1 q_1 + x_2 q_2 + \dots + x_j q_j = 0.$$

Keine von diesen neuen Gleichungen ist für die Werte der Unbekannten  $x_1 x_2 \dots x_j$  von irgend welcher Tragweite; dagegen kann irgend eine von den ursprünglichen beiden Gleichungen ausgelassen werden, wenn an ihrer Stelle die neue, aus ihnen entstandene Gleichung benutzt wird. Es dürfen aber in der gleichen Weise auch mehr als zwei Gleichungen, eventuell alle ursprünglichen Gleichungen zu je einer neuen vereinigt werden. Natürlich darf man auf gleichem Wege eine beliebige Anzahl neuer Gleichungen bilden.

5. Suchen wir nun diese rechnerischen Operationen zu interpretieren. Wir haben uns aus  $n$  indifferenten Stoffen  $a b \dots n$  beliebig zusammengesetzte Mischungen hergestellt, so dass die Anzahl der Mischungen wenigstens um eine grösser ist als die Anzahl Bestandteile ( $j \geq n + 1$ ). Wir sind nun im stande zu berechnen, in welchem Verhältnis diese Mischungen zur Anwendung kommen müssen, wenn aus einigen von denselben die übrigen so hergestellt werden sollen, dass

von keinem Bestandteil etwas fehlt oder übrig bleibt. Die entsprechenden Mengenverhältnisse sind eben durch die Verhältnisse der Grössen  $x_1 x_2 \dots x_j$  zu bestimmen; alle gleichnamig bezeichneten (z. B. positiven)  $x$  bedeuten Mischungen, welche in die Bestandteile  $a b \dots n$  zu spalten sind, während die übrigen Mischungen aus den gewonnenen Bestandteilen zusammengesetzt werden sollen.

Nun haben wir noch weitere Bestandteile  $o, p, q \dots$  vorrätig; wir wollen dieselben in den bereits gegebenen Mischungen derart unterbringen, dass die Umsetzung wie früher möglich bleibt, obwohl vielleicht die frühere Beziehung zwischen Anzahl Bestandteile und Anzahl Mischungen  $n + 1 \leq j$  hinfällig wird. Es sei also früher geradezu  $n = j - 1$  gewesen, so dass bei Hinkunft auch nur eines weiteren Bestandteiles bereits  $n = j$  wird; kommen noch mehr Bestandteile hinzu, dann wird bereits  $n > j$ , und in keinem dieser Fälle  $n \geq j$  ist im allgemeinen die Umsetzung ausführbar. Wenn wir aber den Gehalt der einzelnen Mischungen an den neuen Bestandteilen  $o, p, q \dots$  nicht willkürlich fixieren, sondern nach irgend einer von den vorhin aufgestellten algebraischen Regeln einstellen, so bleibt die Umsetzung möglich, obwohl die Anzahl Bestandteile gewachsen ist, während die Anzahl der an der Umsetzung beteiligten Mischungen ungeändert blieb.

Die Multiplikation einer Gleichung hat nun eine sehr durchsichtige Bedeutung; wir haben dann von dem Bestandteile  $o$ , für welchen wir die Gleichung:

$$x_1 o_1 + x_2 o_2 + \dots + x_j o_j = 0$$

mit:

$$o_1 = \lambda_a a_1 \quad o_2 = \lambda_a a_2 \quad \dots \quad o_j = \lambda_a a_j$$

aufgestellt haben, Mengen  $o_1 o_2 \dots o_j$  anzuwenden, welche den früher beliebig gewählten Quantitäten  $a_1 a_2 \dots a_j$  proportioniert sind. Für jedes kgm  $a$  bringen wir  $\lambda_a$  kgm des Bestandteiles  $o$  in die Mischungen 1, 2,  $\dots$   $j$ . Dies können wir am bequemsten in der Art vornehmen, dass wir uns in Vorhinein eine Hilfsmischung von  $a$  mit  $o$  herstellen, in welcher die Mengen von  $a$  und  $o$  im Verhältnisse  $1 : \lambda_a$  stehen. Von dieser Hilfsmischung nehmen wir dann statt der früher benutzten  $a_1 a_2 \dots a_j$  Gewichtseinheiten reines  $a$  jedesmal die  $1 + \lambda_a$  fache Menge; damit bringen wir die frühere Menge von  $a$  und die  $\lambda_a$  fache Menge von  $o$  in die jeweilig zu bereitende Mischung. Die Hilfsmischung stellt also einen komplexen Bestandteil dar, welcher bei der nachfolgenden Umsetzung keine Zerlegung erleidet; wären z. B.  $a$  und  $o$  Späne zweier magnetischer Metalle, so könnten wir sie aus den Mischungen gemeinsam mit dem Magnet abscheiden, ohne eine Trennung derselben anstreben zu müssen; in einem chemischen Beispiele werden

wir hier Verbindungen wie  $H_2O$  oder  $CO_2$  und dergl. als Bestandteile vorfinden.

Auch die Addition zweier oder mehrerer Gleichungen ist nun leicht verständlich; von dem Bestandteile  $p$ , welcher in unserer bezüglichen Gleichung vorkommt:

$$x_1 p_1 + x_2 p_2 + \dots + x_j p_j = 0,$$

und für welchen wir gesetzt haben:

$$p_1 = \lambda_b b_1 + \lambda_c c_1, \quad p_2 = \lambda_b b_2 + \lambda_c c_2, \quad \dots \quad p_j = \lambda_b b_j + \lambda_c c_j,$$

machen wir eben im Vorhinein zwei Hilfsmischungen. Auf die Gewichtseinheit des Bestandteiles  $b$  setzen wir  $\lambda_b$  Gewichtseinheiten von  $p$  hinzu; weiter mischen wir jede Gewichtseinheit  $c$  mit  $\lambda_c$  Gewichtseinheiten  $p$ . Statt  $b_1, b_2, \dots, b_j$  Gewichtseinheiten des reinen Bestandteiles  $b$  verwenden wir dann zur Herstellung der Mischung 1, 2,  $\dots, j$  jedesmal die  $(1 + \lambda_b)$ fache Menge der ersten Hilfsmischung, und in gleicher Weise verfahren wir mit dem Bestandteile  $c$ . Unsere Gleichung für  $p$  giebt dann eben die Gehalte  $p_1, p_2, \dots, p_j$  dieser Mischungen an dem Bestandteile  $p$  an, gerade so, wie in einem Sauerstoffsalze die Menge Sauerstoff sich aus dem Sauerstoffgehalt der basischen und des sauren Anhydrides zusammensetzt. Auch in diesem Falle kommen wir mit der gleichen Zahl unabhängiger Bestandteile aus, wie vorhin; statt  $n$  einfache Bestandteile verwenden wir  $n$  teilweise komplexe Bestandteile zur Herstellung der  $j$  verschiedenen Mischungen.

6. Wir sind nun zu dem chemisch interessantesten Falle gelangt, zur Subtraktion der unabhängigen Gleichungen. Für einen Bestandteil  $q$  hatten wir:

$$x_1 q_1 + x_2 q_2 + \dots + x_j q_j = 0,$$

wobei:

$$q_1 = \lambda_d d_1 - \lambda_e e_1$$

$$q_2 = \lambda_d d_2 - \lambda_e e_2$$

$$\dots \dots \dots$$

$$q_j = \lambda_d d_j - \lambda_e e_j$$

gesetzt wurde.

Rechnerisch ist dieser Fall gar nicht der Erwähnung wert, denn algebraisches Addieren umfasst eben auch das Subtrahieren. Gleichwohl müssen wir diesen Fall sehr genau in Augenschein nehmen, um die chemische Seite derselben hervorzukehren; hätten wir nicht diese Absicht gehabt, so hätten wir uns auch die Diskussion der vorangehenden Fälle ersparen können. Man kann wohl eine Mischung bereiten, in welcher pro Gewichtseinheit des Bestandteiles  $d$  je  $\lambda_d$  Gewichtseinheiten

des Bestandteiles  $q$  vorhanden sind; aber man kann nicht ebenso eine Hilfsmischung bereiten, in welcher pro Gewichtseinheit des Bestandteiles  $e$  je  $\lambda_e$  Gewichtseinheiten des Bestandteiles  $q$  fehlen, sofern eben  $e$  nicht selbst schon aus  $q$  und irgend einem anderen Bestandteile zusammengesetzt ist. Stehen wir also vor der Aufgabe, Mischungen zu machen, in welchen der Gehalt an  $q$  nach den vorstehenden Formeln geregelt ist, so werden wir häufig gezwungen sein, ohne Hilfsmischungen, d. h. mit den reinen Bestandteilen selbst zu operieren. Wir brauchen dann zur Herstellung jeder einzelnen abgeleiteten Mischung eine grössere Anzahl getrennter Körper, als zur Herstellung der ursprünglichen Mischungen, in welchen der Bestandteil  $q$  gar nicht vorkommt, oder zur Herstellung von abgeleiteten Mischungen, in welchen der Gehalt an  $q$  nach dem Schema der Multiplikation oder Addition zu regeln ist.

7. Es ist keineswegs gleichgültig, wieviel verschiedene Stoffe notwendig sind, wenn man jede einzelne von den Mischungen oder Verbindungen separat für sich gewinnen will, welche an einer bestimmten Reaktion teilnehmen; diese Zahl giebt uns ja an, wieviel Bestandteile durch die vorliegende Reaktion notwendig erkannt werden müssen. Wir können nicht a priori wissen, ob z. B. Sauerstoff ewig unzerlegbar bleiben wird, oder ob jemals eine Spaltung desselben gelingen kann; sollte aber einmal eine Spaltung desselben erfolgen, so würde sie sich eben dadurch bemerkbar machen, dass die Produkte irgend einer Reaktion, an welcher Sauerstoff teilnimmt, einen höheren Grad von Verschiedenheit aufweisen, als nach den bisherigen Erfahrungen erwartet werden könnte.

Wir wollen nun die Stoffe, in welche unsere Mischungen nach dem jetzigen Stande unseres Könnens überhaupt spaltbar sind, oder in welche sie jemals künftig gespalten werden könnten, kurzweg Bestandteile nennen; dagegen wollen wir die Stoffe, in welche sie bei einer vorliegenden Reaktion wirklich gespalten werden, als die bei dieser Reaktion erkennbaren oder kurzweg als die erkennbaren oder notwendigen Bestandteile bezeichnen.

Wir haben nun gesehen, dass die Spaltung komplexer Bestandteile rechnerisch durch die Subtraktion der unabhängigen Gleichungen angezeigt ist; es wäre indessen ein Irrtum, diese Subtraktion als hinreichend für das Bestehen einer Spaltung komplexer Bestandteile anzusehen. Es tritt vielmehr noch die weitere Bedingung hinzu, dass bei der betrachteten Reaktion auch mehr als ein Produkt entstehe; in unseren Gleichungen, in welchen alle Gehalte  $a_1 a_2 \dots b_1 b_2 \dots$  u. s. w.

als notwendig positive Grössen zu denken sind, müssen also für den Fall einer Spaltung komplexer Bestandteile wenigstens zwei positive und wenigstens zwei negative  $x$  auftreten; denn hätten alle  $x$  bis auf eines ein gleiches Vorzeichen, so könnten die zugehörigen Mischungen geradezu als die erkennbaren Bestandteile der letzten Mischung angesehen werden, ohne Rücksicht darauf, ob sie noch weiter zusammengesetzt sind, und ob die Zusammensetzung aus den (ferneren) Bestandteilen eine abhängige ist oder nicht, und ob eventuell die Abhängigkeitsbeziehung durch Subtraktionen ausgedrückt ist oder nicht. Die Subtraktion ist für die Vermehrung der erkennbaren Bestandteile eine notwendige, aber nicht auch schon eine hinreichende Bedingung.

Bei einer Umsetzung von Stoffen mit unabhängiger Zusammensetzung muss die Zahl der erkennbaren Bestandteile kleiner sein als die Zahl der reagierenden Stoffe. Ist die Zahl der Bestandteile überhaupt grösser, so müssen unter ihnen Abhängigkeitsbeziehungen vorliegen, welche indessen derart sein können, dass die Zahl der erkennbaren Bestandteile durch dieselben nicht vermehrt wird. Nun liegt das charakteristische Merkmal einer wahren chemischen Wechselersetzung offenbar darin, dass die Zahl der erkennbaren Bestandteile nicht mehr der  $n + 1$ -Regel folgt, sondern grösser ist. Dieser Fall liegt nun nach dem bisher Gesagten vor, wenn

a. aus mehr als einem ursprünglichen Körper mehr als ein Produkt entsteht;

b. wenn mehr Bestandteile überhaupt vorhanden sind als reagierende Stoffe, und unter diesen Bestandteilen Abhängigkeitsbeziehungen vorliegen, welche durch Subtraktionen der als unabhängig angesehenen Bestandteile ausgedrückt werden müssen.

Man sieht, dass zu einer Wechselersetzung wenigstens vier reagierende Stoffe nötig sind, und zwar wenigstens zwei ursprüngliche und zwei entstehende, und man kann sich die Frage nach der möglichen Maximalzahl der erkennbaren Bestandteile vorlegen. Hierfür ist nun eine sehr einfache Regel ableitbar; denkt man sich, dass in eine Reaktion die Mischungen oder Verbindungen  $1, 2 \dots f$  eintreten, während die Mischungen  $g \dots j$  entstehen, so wird sich die ganze erste Mischung im äussersten Falle so in verschiedene Stoffe spalten können, dass je einer davon in die Mischungen  $g \dots j$  eingeht; dies giebt also maximal  $j - f$  erkennbare Bestandteile. Nun gilt das Gleiche für die zweite Mischung: sie kann sich in höchstens  $j - f$  erkennbare Teile zerlegen; fährt man so fort, so hat man für

$f$  ursprüngliche Körper maximal  $f(j - f)$  erkennbare Bestandteile. Die Formel bleibt natürlich auch ungeändert, wenn die Reaktion in umgekehrter Richtung vor sich geht, und  $j - f$  als die ursprünglichen,  $f$  als die entstehenden Mischungen angesehen werden.

Darnach können bei einer Reaktion von vier Verbindungen höchstens vier erkennbare Bestandteile auftreten<sup>1)</sup>; bei fünf reagierenden Körpern höchstens sechs ( $3 \times 2$ ); bei sechs reagierenden Körpern höchstens neun erkennbare Bestandteile ( $3 \times 3$ ). Würden indessen bei sechs reagierenden Körpern nicht drei Produkte, sondern vier oder zwei in Frage kommen, so hätte man höchstens acht erkennbare Bestandteile. Mit wachsender Zahl reagierender Körper wird natürlich die mögliche Maximalzahl erkennbarer Bestandteile immer grösser, doch dürfte sich kaum Gelegenheit zur praktischen Anwendung dieses Ergebnisses bieten.

Die Formel bleibt indessen auch für Reaktionen mit weniger als vier reagierenden Körpern gültig; setzt man nur die Bildung eines Produktes voraus, oder den Zerfall eines Stoffes in mehrere andere, so umfasst die Formel  $f(j - f)$  sogar die  $n + 1$ -Regel als speziellen Fall.

8. Wir sehen nun, dass bei Mischungen von abhängiger Zusammensetzung (und damit auch bei chemischen Verbindungen überhaupt) sich die Zahl der unabhängigen Stoffgleichungen keineswegs mit der Anzahl jener verschiedenen Bestandteile zu decken braucht, welche man benutzen muss, wenn man jede von den beteiligten Mischungen oder Verbindungen einzeln für sich darstellen will. Daraus entspringt nun ein scheinbarer Widerspruch, weil die zur Einzeldarstellung der Mischungen (resp. Phasen) unumgänglich nötigen Stoffe von Herrn Gibbs als unabhängige Bestandteile bezeichnet werden. Wenn man dieser Bezeichnungsweise treu bleiben wollte, so wird man in der Chemie oft (z. B. schon bei jeder Wechselersetzung von Salzen) die Anzahl der „unabhängigen“ Bestandteile grösser haben als die Zahl der unabhängigen Gleichungen. Es wird sich daher wohl empfehlen, die betreffenden Bestandteile anders zu benennen, und sie (so wie es schon oben geschehen ist, und wie ich dies auch schon bei früheren Gelegenheiten vorgeschlagen habe) als die erkennbaren Bestandteile zu bezeichnen. Der Sinn dieser Bezeichnung dürfte nun genügend verständlich sein; wenn irgend ein komplexer Bestandteil bei einer Reaktion ungespalten

<sup>1)</sup> Das von mir in den „Proportionen“: diese Zeitschrift 22, 260 gegebene Beispiel  $KClO_3 + NaJ = NaJO_3 \times KCl$  mit vermeintlich fünf (erkennbaren) Bestandteilen war also falsch; es reichen vier, indem  $KCl$  als komplexer Bestandteil im  $KClO_3$  auftritt.

Drei  
und NaJ

aus Verbindung in Verbindung übergeht, so haben wir gar keine Gelegenheit, bei dieser Reaktion zu erkennen, ob und wie er zusammengesetzt ist; er ist und bleibt für uns ein Bestandteil, wenn er sich auch vielleicht bei anderen Gelegenheiten spalten lässt.

Die Quantitäten irgend eines Bestandteiles in einer Reihe von Mischungen brauchen indessen keineswegs ganz willkürliche (rechnerisch unabhängige) zu sein, und doch kann sich die Gegenwart dieses Bestandteiles bei der Reaktion verraten; der Bestandteil kann erkennbar sein, obwohl er nur in rechnerisch abhängigen Mengen vorkommt. Dies ist der Fall, wenn die Reaktion wenigstens zwei Produkte aus wenigstens zwei Edukten liefert, und wenn die Quantitäten des abhängigen Bestandteiles aus den Quantitäten der unabhängigen durch Subtraktion resultieren.

Die Subtraktion entspricht nun in jedem Falle, auch bei nur einem Edukt oder Produkt, einer chemischen Substitution. In dem von uns diskutierten Beispiele:

$$x_1 q_1 + x_2 q_2 + \dots + x_j q_j = 0,$$

entsprechend der kombinierten Gleichung:

$$x_1 (\lambda_d d_1 - \lambda_e e_1) + x_2 (\lambda_d d_2 - \lambda_e e_2) + \dots + x_j (\lambda_d d_j - \lambda_e e_j) = 0$$

substituiert jede Gewichtseinheit des Bestandteiles  $e$  je  $\lambda_e$  Gewichtseinheiten des Bestandteiles  $q$ , während bei Abwesenheit von  $e$  jede Gewichtseinheit  $d$  sich mit je  $\lambda_d$  Gewichtseinheiten  $q$  verbinden, addieren würde.

Es ist evident, dass von einer Substitution nur in solchen Fällen gesprochen werden kann, in welchen im Widerspruch mit der (für Stoffe von unabhängiger Zusammensetzung geltenden)  $n + 1$ -Regel die Anzahl der Bestandteile wenigstens ebenso gross ist, als die Zahl der Stoffe, welche an der Umsetzung beteiligt sind. Allein diese Bestandteile brauchen nicht auch bei dieser Umsetzung erkennbare Bestandteile zu sein; sie können durch anderweitige Reaktionen erkannte oder vielleicht gar nur fingierte Bestandteile sein. Wenn man verschiedene „Atome“ des gleichen Stoffes formal als verschiedene Bestandteile behandelt, so kann man oft ohne Schwierigkeit die Zahl der Bestandteile gleich oder grösser erhalten, als die Zahl der reagierenden Körper, und kann dann auch von der Substitution ausgiebigen Gebrauch machen.

Ein Zwang zur Auffassung gewisser Reaktionen unter dem Schema der Substitution ist aber auch dort nicht vorhanden, wo die Anzahl der unentbehrlichen, der erkennbaren Bestandteile die Zahl der reagierenden Körper erreicht oder übersteigt, obwohl in diesem Falle das

Substitutionsschema wenigstens einen Ausdruck für die Abhängigkeitsgesetze in der Zusammensetzung chemischer Verbindungen bietet.

Die hier gegebenen Darlegungen finden eine bemerkenswerte Anwendung in der Phasenregel des Herrn Gibbs. Wenn man sich überzeugt hat, dass die erkennbaren Bestandteile reagierender Stoffe keineswegs mit den unabhängigen Bestandteilen derselben identisch zu sein brauchen, und dass die Anzahl der erkennbaren Bestandteile gelegentlich auch grösser (wenn auch nie kleiner) sein kann als jene der unabhängigen, so kann man nicht daran zweifeln, dass in die Phasenregel in allen chemischen Fällen die erkennbaren Bestandteile eingesetzt werden müssen. Daraus ergeben sich aber jene Folgerungen betreffs des Zusammenhanges der physikalischen Eigenschaften chemischer Individuen, welche an einer bestimmten Reaktion beteiligt sind, auf welche ich in einer vorangehenden Arbeit<sup>1)</sup> hingewiesen habe.

9. Resumé. Es ist früher von mir dargelegt worden, warum manche Gleichungen für die algebraische Summe der einzelnen Bestandteile bei einer Reaktion in gewissen Fällen von den übrigen mathematisch abhängig sein müssen. Die verschiedenen Formen dieser Abhängigkeit sind hervorgehoben und interpretiert worden; dabei ergab sich, dass die Subtraktion unabhängiger Gleichungen der chemischen Substitution entspricht. Es ist gezeigt worden, dass bei Substitutionsvorgängen die Anzahl der unabhängigen Gleichungen kleiner sein kann als die Anzahl der Stoffe, welche zur Einzeldarstellung aller, an der Reaktion beteiligten Stoffe erforderlich und hinreichend sind, und zwar ist dies der Fall, wenn mehr als ein Edukt und mehr als ein Produkt in Frage kommt. Der Unterschied zwischen unabhängigen und erkennbaren Bestandteilen ist hervorgehoben und auch eine Formel für die mögliche Maximalzahl der letzteren gegeben worden. Es wurden die Merkmale einer chemischen Wechselersetzung angegeben, die Beziehung dieser Ergebnisse zur Phasenregel von Gibbs berührt, die Bezeichnung der erkennbaren Bestandteile in dieser als der „unabhängigen“ verworfen und endlich wurden gewisse Bedingungen genauer präzisiert, unter welchen (nach früheren Entwicklungen des Verfassers) aus der Phasenregel physikalische Beziehungen unter den an einer Reaktion beteiligten, chemischen Individuen erschlossen werden dürfen.

<sup>1)</sup> Phasenregel etc.: Diese Zeitschr. 24, 315—324.

Zeitschr. f. physik. Chem. XXVI, 1. Hft. 79-95.  
W. u. G. Engelmann, Leipzig.

1292  
Kladno 14. II. 1898.

~~IX~~  
18  
Archiv

# Die rechnerischen Grundlagen

der

## Valenztheorie.

Von

F. Wald.

---

(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XXVI, 1.  
Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1898.)

~~XX~~

19  
Archiv

# Die rechnerischen Grundlagen

der

## Valenztheorie.

Von

F. Wald.



(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XXVI. 1.  
Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1898.)

# Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

1. Schon einigemal wurden von mir in meinen bisherigen Publikationen jene Erwägungen gestreift, welche zur Valenztheorie führen; ich bemerkte auch, dass jedes beliebige System von chemischen Verbindungsgewichten eine Art Valenztheorie liefern kann<sup>1)</sup>, was gewiss mit der herrschenden Anschauung im Widerspruche steht, dass nur die jetzt gebräuchlichen Atom- und Molekulargewichte mit Valenzen verträglich sind. Gleichzeitig bemerkte ich, dass die jetzt geltende Wertigkeitslehre auch physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen berücksichtigt, und habe daher eine eingehendere Diskussion derselben auf einen späteren Zeitpunkt verschoben.

Es ist auch diesmal nicht meine Absicht, in die eben berührte Diskussion der jetzigen Valenzlehre weiter einzugehen, als unvermeidlich ist, da es mir doch zweckmässiger erscheint, in erster Reihe auf jene Momente hinzuweisen, welche allen denkbaren Valenztheorien gemeinsam sein müssen. Es wird sich zeigen, dass ein überaus einfaches Gesetz besteht, welches angiebt, wann überhaupt an die Ableitung von Valenzen gedacht werden kann, und welches bisher vollkommen übersehen worden ist. Wenn auch nahezu alles, was ich hier zu sagen habe, implicite in meinen bisherigen Darlegungen enthalten ist, so dürfte doch diese Arbeit nicht überflüssig sein, denn ich hoffe durch besondere Behandlung der Frage das Eindringen in dieselbe<sup>n</sup> zu erleichtern.

2. Zunächst wollen wir eine Betrachtung rekapitulieren, welche ich in etwas abweichender Form schon früher vorbrachte<sup>2)</sup>. Wir werden eine Reihe von Bestandteilen mit  $a, b \dots n$  bezeichnen; aus diesen Bestandteilen sei eine Reihe von Mischungen oder Verbindungen  $1, 2 \dots j$  gebildet, deren Zusammensetzung wir vorläufig auf die Gewichtseinheit beziehen wollen, so dass z. B. der Gehalt der  $j^{\text{ten}}$  Mischung aus den Be-

<sup>1)</sup> Die chemischen Proportionen II: diese Zeitschr. 23, 88.

<sup>2)</sup> Die chemischen Proportionen: diese Zeitschr. 22, 259—263.