

standteilen $a, b \dots n$ durch die Zahlen $a_j, b_j \dots n_j$ gegeben wird, wobei:

$$a_j + b_j + \dots + n_j = 1$$

ist. Es sei nun die Aufgabe gestellt, eine beliebige Anzahl dieser Stoffe in einige oder alle übrigen umzusetzen. Dazu seien von der ersten Mischung oder Verbindung x_1 Gewichtseinheiten, von der zweiten x_2 Gewichtseinheiten u. s. w. bis zur j^{ten} Mischung x_j Gewichtseinheiten nötig. Das positive oder negative Vorzeichen dieser Grössen $x_1, x_2 \dots x_j$ soll angeben, ob die zugehörige Mischung, resp. Verbindung bei der Umsetzung verbraucht oder erzeugt wird.

Setzen wir noch voraus, dass die Menge eines jeden Bestandteiles bei der Umsetzung konstant bleibt, so gelten für eine Reaktion, an welcher alle die Stoffe $1, 2 \dots j$ teilnehmen, die n Gleichungen:

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

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

$$\dots \dots \dots$$

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

Dies sind homogene Gleichungen, denn in jedem Gliede kommt eine Unbekannte vor, und zwar ist die Zahl der Unbekannten gleich j . Die Mathematik lehrt, dass derartige Gleichungen gemeinsam nur in drei Fällen befriedigt werden können:

I. Es sind alle x null, dann findet aber selbstverständlich keine Umsetzung statt.

II. Es sind mehr Unbekannte als Gleichungen gegeben ($n < j$).

III. Es sind zwar ebensoviel oder weniger Unbekannte gegeben, als Gleichungen ($n \geq j$), aber einige Gleichungen sind aus den übrigen ableitbar, so dass doch die Zahl der unabhängigen Gleichungen kleiner ist als jene der Unbekannten. Bezeichnen wir die Zahl unabhängiger Gleichungen mit h , so ist also $h < j$.

Da uns Chemikern die Begriffe „unabhängige“ und „abhängige“ Gleichung nicht eben sehr geläufig zu sein pflegen, so möge eine kleine Erinnerung hierüber eingeschaltet werden. Hat man eine Reihe von Gleichungen und addiert oder subtrahiert sie, so erhält man eine neue Gleichung, welche indessen abhängig ist von den ursprünglichen. Man kann die Gleichungen vorher auch noch mit beliebigen Faktoren multiplizieren, so dass die Schlussgleichung ihren Ursprung beim blossen Anblick gar nicht erkennen lässt. Zeigt sich umgekehrt, dass in einer Reihe von Gleichungen einige aus den übrigen auf die eben geschilderte Art ableitbar sind, so erkennt man daran, dass die ableitbaren abhängig sind; die nicht ableitbaren sind unabhängig.

Der erste Fall mit allen x gleich Null hat kein Interesse für uns. Im zweiten und dritten ($h < j$) können wir in allen diesen Gleichungen jedes x durch ein bestimmtes x , z. B. x_j dividieren, wobei die Gleichungen richtig bleiben, und gleichzeitig der Vorgang so gedeutet werden kann, dass von der Mischung x_j die Gewichtseinheit dargestellt werden soll. (Wenn im ersten Falle jedes x Null ist, so ist natürlich diese Division z. B. durch x_j auch gestattet, aber die gegebene Interpretation ist unzulässig.) Mehr als ein x kann auf diesem Wege aus den Gleichungen nicht entfernt werden; als zu bestimmende Unbekannte bleiben dann die $j - 1$ Verhältnisse der Grössen $x_1 x_2 \dots x_{j-1}$ zu x_j übrig. Doch wollen wir stets die Grössen x als die Unbekannten bezeichnen, während wir bei früherer Gelegenheit gerade die $j - 1$ Verhältnisse dieser Grössen als Unbekannte behandelt haben.

α . Es seien unsere Mischungen nach ganz willkürlichen Rezepten hergestellt, so dass unsere n Gleichungen für alle Bestandteile unabhängig sind ($h = n$). Wir sehen dabei von ganz zufälligen und unbeabsichtigten Regelmässigkeiten ab, welche vorkommen könnten, aber durch Änderungen der Mischungsverhältnisse leicht zu beheben sind. Dann ist eine Reaktion nur dann möglich (d. h. es sind nicht alle x null), wenn $n = h < j$ ist. Der äusserste Grenzfall ist $n + 1 = j$. In diesem Grenzfall $n + 1 = h + 1 = j$ ergeben sich nach Feststellung eines Masses für die x (z. B. $x_j = 1$) für alle übrigen x bestimmte, positive oder negative Werte.

Hat man aber $n = h < j - 1$ (d. h. $n + 1 = h + 1 < j$), so bleiben noch $j - (n + 1) = j - (h + 1)$ Grössen x willkürlich, und die Annahmen, welche man für dieselben einführt, sind auch für die $h = n$ bestimmbarwerte der x massgebend. Die Gleichungen stellen dann nicht nur eine Umsetzung vor, sondern so viel verschiedene, unabhängige Umsetzungen weniger eins, als x willkürlich sind. Der letzte willkürliche Wert giebt den Massstab für die übrigen ab. Nur ausnahmsweise werden sich alle x gleich Null ergeben können (wenn sich die Gleichungen widersprechen).

β . Es seien die Mischungen oder Verbindungen nicht willkürlich zusammengesetzt, so dass die Gleichungen für die Gehalte an gewissen Bestandteilen aus den übrigen ableitbar sind. Die Anzahl der unabhängigen Gleichungen h sei also kleiner als die Anzahl Bestandteile ($h < n$). Nur dann ist wenigstens eine Reaktion möglich, wenn $h < j$ ist. Ist $h + 1 = j$, so ist nur eine Reaktion möglich; ist $h + 1 < j$, so sind $j - (h + 1)$ verschiedene unabhängige Reaktionen ausführbar. Jedenfalls kann nur in diesem Falle abhängiger Gleichungen ($h < n$)

bei ausführbaren Reaktionen $n \geq j$ sein, während bei durchwegs unabhängigen Gleichungen $n + 1 \leq j$ sein muss.

Bei Reaktionen chemischer Verbindungen unterliegt erfahrungsgemäss die Anzahl Bestandteile keiner solchen Beschränkung, wie sie in der Regel $n + 1 \leq j$ ausgesprochen ist. Chemische Verbindungen können daher nicht mit willkürlich zusammengesetzten Mischungen verglichen werden, sondern müssen in ihrer Zusammensetzung gewissen Regeln folgen. Wenn eben die Anzahl Bestandteile n grösser ist, als die Anzahl reagierender Körper ($n > j$), so sind von den zugehörigen n -Gleichungen doch nur höchstens $h \leq j - 1$ unabhängig. Alle übrigen $n - h$ Gleichungen können aus den unabhängigen abgeleitet werden, wenn man die unabhängigen Gleichungen mit passenden Faktoren multipliziert und dann algebraisch addiert. Dieses Abhängigkeitsgesetz kann indessen auch durch Nulldeterminanten dargestellt werden, wie ich es früher mehrmals gethan habe. Dasselbe ist in gewissem Sinne nicht allein für Reaktionen chemischer Individuen gültig, sondern auch auf beliebige andere Mischungen übertragbar, sofern nur deren Bestandteile selbst noch aus anderen zusammengesetzt sind, und jede Mischung nach willkürlichen Verhältnissen der erstgenannten (selbst noch zusammengesetzten) Bestandteile hergestellt, dagegen nachträglich die zweite Art Bestandteile in Erwägung gezogen wird. In dieser Weise kann man man stets die Anzahl der gegenwärtig bekannten oder noch künftig zu entdeckenden Bestandteile von Mischungen vergrössern, ohne dass die Mischungen in Bezug auf alle diese Bestandteile willkürlich zu zusammengesetzt wären. Führen wir beispielsweise in eine Mischung von Salzen Eisenvitriol in willkürlicher Menge ein, so kann man dies auch so auffassen, als hätte man eine beliebige Menge Eisen zugesetzt, und mit ihr proportionale (also keineswegs beliebige, unabhängige) Quantitäten Schwefel, Sauerstoff, Wasser oder Wasserstoff. Betrachten wir als Bestandteile die Salze selbst als Ganzes (wie Eisenvitriol u. s. w.), so ist deren Mischungsverhältnis willkürlich, und eine Reihe solcher Mischungen unterliegt bei einem Umsetzungsprozess der Bedingung $n + 1 \leq j$; fassen wir aber diese Stoffe selbst noch als zusammengesetzt auf, so wird die Regel hinfällig, dafür sind aber auch offenkundig entsprechend viele Gleichungen für die neu eingeführten Bestandteile algebraisch ableitbar aus den übrigen.

Die jetzt in Betracht gezogene Art der Abhängigkeit der Bestandteile ist dem Chemiker besonders geläufig, da es ihm keine Schwierigkeit macht, eine Verbindung von Bestandteilen als Ganzes sich aus Mischung in Mischung übergehend zu denken. Nicht ganz so geläufig

ist ihm (trotz der Substitutionstheorie) jene Art der Abhängigkeit von Bestandteilen, welche durch Subtraktion der Gleichungen angezeigt wird. Ich hielt es daher für zweckmässig, diesen Punkt in einer besonderen Arbeit näher zu erörtern, welche erst kürzlich erschienen ist¹⁾.

Eine vornehmlich auf chemische Verbindungen anwendbare Folgerung ergibt sich aber aus dem Satze, dass die chemischen Verbindungen gleicher Bestandteile nie eine kontinuierliche Reihe bilden, dass sich vielmehr die Zusammensetzung derselben stets nur sprungweise ändert. Es wurde nämlich von mir erwiesen, dass unter dieser Prämisse auch die Gleichheit der Intervalle in der Mischungsreihe — und damit das Gesetz der multiplen Proportionen — gefolgert werden muss²⁾. In unseren Gleichungen sind daher bei chemischen Prozessen alle Gehalte $a_1 \dots a_j$, $b_1 \dots b_j$ u. s. w. bis $n_1 \dots n_j$ durch rationale Zahlen ausdrückbar, und ebenso die Grössen $x_1 x_2 \dots x_j$. Bei unchemischen Vorgängen dürfen dagegen alle diese Grössen auch irrational sein, es wäre denn, dass man künstlich eine sprungweise veränderliche Zusammensetzung einführen wollte.

Mehr über diese Zahlen x bei chemischen Prozessen zu sagen, ist aber nicht möglich, denn es giebt eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit in den Zahlenreihen, welche die Zusammensetzung eines beliebig umfangreichen Komplexes von chemischen Verbindungen richtig zum Ausdrucke bringen können. Wie vielfach die Auswahl ist, welche man in dieser Beziehung hat, sieht man leicht, wenn man sich das Gesetz der multiplen Proportionen in jener Gestalt vorführt, in welcher ich es in einer vorangegangenen Arbeit formuliert habe³⁾. Ich sagte dort:

„Man ordne alle bekannten chemischen Verbindungen derart in eine Reihe, dass je zwei aufeinanderfolgende wenigstens einen Bestandteil gemeinsam haben; man nehme diese Verbindungen in solchen Gewichtsverhältnissen, dass der gemeinsame Bestandteil in gleicher Menge vorhanden ist: dann haben die von null verschiedenen Quantitäten eines jeden, in der Reihe mehrmals vorkommenden Bestandteiles ein endliches (und gewöhnlich auch relativ beträchtliches) gemeinsames Mass.“

Sobald nun mehrere Verbindungen mit mehreren gemeinsamen Bestandteilen in verschiedenen Verhältnissen vorliegen, so kann man auch die Reihenfolge derselben ändern, weil man die Wahl hat, welchen Be-

¹⁾ Verbindung und Substitution: diese Zeitschr. 25, 525.

²⁾ Die chemischen Proportionen: diese Zeitschr. 22, 264—267.

³⁾ Die chemischen Proportionen: diese Zeitschr. 22, 257.

standteil man als den gemeinsamen ansehen will, und dabei kommt man jedesmal zu einem anderen Zahlenausdruck für die Zusammensetzung.

Um daher zu einer bestimmten Auswahl von Verbindungsgewichten zu gelangen, hat man auch noch physikalische Eigenschaften der Verbindungen herangezogen. Das Verbindungsgewicht des Bestandteiles z. B. a in unseren Gleichungen ist eine Zahl, mit welchem die Gleichung:

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

dividiert wird, jedoch diesmal so, dass nicht die x , sondern nur die Zahlen a (die Gehalte) dividiert werden.

Nachdem in dieser Weise in der Gleichung für jeden einzelnen Bestandteil die zugehörigen Gehalte geändert worden sind, kann mit den so geänderten Gehalten natürlich nicht mehr die Summe, z. B.:

$$a_1 + b_1 + \dots + n_1$$

gleich der Gewichtseinheit gesetzt werden, wie wir es vorläufig gethan haben, oder es muss (wenn man dies gleichwohl thun will) für jede Verbindung eine neue Gewichtseinheit, das Mol oder Molekül, in die Rechnung eingeführt werden. Die Grössen x bedeuten dann je eine rationale Anzahl solcher Masseneinheiten.

3. Die oben rekapitulierte Diskussion dreht sich wesentlich darum, welche Gleichungen man als unabhängige, und welche als abhängige zu bezeichnen hat. Nimmt man, wie mehrmals bemerkt worden, eine Reihe gegebener Gleichungen, multipliziert sie einzeln mit beliebigen positiven oder negativen Faktoren und addiert algebraisch, so kommt man jedesmal zu einer von den ersteren abhängigen Gleichung. Hat man umgekehrt Gleichungen, über deren Entstehung man nicht orientiert ist, und findet man, dass einige von diesen Gleichungen aus den übrigen auf irgend eine solche Weise, wie eben angegeben, ableitbar sind, so erkennt man, dass sie von den übrigen abhängig sind. Diese einfache Regel zeigt aber bei der Anwendung auf chemische Probleme mehrere interessante Seiten, und daher ist es auch nötig, sie von verschiedenen Gesichtspunkten ins Auge zu fassen. Einmal beachteten wir vornehmlich die an sich interessante Thatsache der Abhängigkeit in den Gehalten überhaupt, wie ich sie zuerst in meiner Ableitung der Proportionen betont habe; betreffs der Art dieser Abhängigkeit habe ich dann letzthin darauf hingewiesen, dass das Addieren der Gleichungen und das Subtrahieren derselben unter Umständen sehr verschiedene Folgen hat (wenn Subtraktion erfolgt, und die Reaktion mehr als ein Edukt und mehr als ein Produkt umfasst, so wächst oft die Zahl der erkennbaren Bestandteile über die der unabhängigen hinaus). Jetzt

endlich wollen wir den Faktoren besondere Aufmerksamkeit schenken, mit welchen bei der Ableitung abhängiger Gleichungen aus den unabhängigen die Gleichungen multipliziert erscheinen.

Die Betrachtung, welche jetzt angestellt werden soll, bringt also in der Sache durchaus nichts, was in dem vorstehenden nicht schon enthalten wäre; sie scheint mir aber geeignet zu sein, gerade jene Seite der Frage besonders hervorzukehren, welche wir jetzt zu diskutieren haben.

Wir gehen also wieder von unseren Gleichungen aus:

$$\left. \begin{aligned} x_1 a_1 + x_2 a_2 + \dots + x_j a_j &= 0 \\ x_1 b_1 + x_2 b_2 + \dots + x_j b_j &= 0 \\ \dots & \\ x_1 n_1 + x_2 n_2 + \dots + x_j n_j &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I})$$

Wir multiplizieren jede von diesen Gleichungen mit einem vorläufig beliebigen, positiven oder negativen Faktor (der Reihe nach $\lambda_a \lambda_b \dots \lambda_j$) und addieren sie algebraisch. Dadurch erhalten wir eine neue Gleichung, welche unter allen Umständen richtig ist, und welche nach passender Umformung lautet:

$$x_1(\lambda_a a_1 + \lambda_b b_1 + \dots + \lambda_n n_1) + x_2(\lambda_a a_2 + \lambda_b b_2 + \dots + \lambda_n n_2) + \dots + x_j(\lambda_a a_j + \lambda_b b_j + \dots + \lambda_n n_j) = 0.$$

Wie bei anderer Gelegenheit gezeigt worden, können dann die Klammerausdrücke Quantitäten irgend eines neuen Bestandteiles bedeuten, welcher entweder schon aus den (bisher als Bestandteile angesehenen) Stoffen $a, b \dots n$ abscheidbar ist, oder welchen wir neu in die vorhandenen Verbindungen einführen wollen, ohne dass die Umsetzung mit der gleichen Anzahl Edukte und Produkte und ungeänderten x unmöglich wird.

Nun kann offenbar der obigen Gleichung auch in der Weise genügt werden, dass jeder Klammerausdruck Null ist. Dies lässt nur die Deutung zu, dass der neue Bestandteil überhaupt nicht vorkommt, weil er völlig „substituiert“ ist. Einen Mangel an solchen Bestandteilen wird man nie zu beklagen haben, da bei jeder Reaktion hinreichend viel Bestandteile vollkommen fehlen.

Dann ergeben sich die neuen Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_a a_1 + \lambda_b b_1 + \dots + \lambda_n n_1 &= 0 \\ \lambda_a a_2 + \lambda_b b_2 + \dots + \lambda_n n_2 &= 0 \\ \dots & \\ \lambda_a a_j + \lambda_b b_j + \dots + \lambda_n n_j &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II})$$

Der bemerkenswerteste Unterschied dieser Gleichungen II gegen die Gleichungen I liegt darin, dass die Anzahl Gleichungen und Anzahl der Unbekannten ihre Rolle vertauscht haben. In I hatten wir n Gleichungen und j Unbekannte x ; in II giebt es j Gleichungen und n Unbekannte λ . Im übrigen haben wir auf diese Gleichungen wesentlich dieselben Überlegungen anzuwenden, welche wir betreffs der Gleichungen I durchgeführt haben; nur haben wir es hier nicht mehr in der Hand, willkürlich zu bestimmen, ob die Gleichungen voneinander unabhängig sind oder nicht, weil wir diesbezüglich schon durch unsere früheren Annahmen bei den Gleichungen I gebunden sind.

α) Setzen wir nun voraus, dass die Gleichungen I unabhängig waren ($h = n < j$), so sehen wir sofort, dass unsere neuen Gleichungen II unvereinbar sind, ausser es ist jedes λ gleich Null, denn wir haben nun mehr Gleichungen als Unbekannte, und diese Gleichungen sind sicher unabhängig. Wir haben ja früher alle die Gehalte $a_1 a_2 \dots b_1 b_2 \dots n_1 n_2 \dots n_j$ willkürlich eingestellt, und alle diese willkürlichen Werte erscheinen unverändert in den neuen Gleichungen.

Es sagt dies im Grunde genommen nichts anderes, als dass wir keine von den Gleichungen I auf die vorausgesetzte Weise aus den übrigen ableiten können, d. h. dass alle unabhängig sind. Aber ins Chemische übertragen lautet dieser Satz dahin, dass bei durchaus unabhängig, willkürlich zusammengesetzten Stoffen weder von komplexen Bestandteilen, noch von Substitution die Rede sein kann.

Es können sich daher für die λ in den Gleich. II nur dann andere Werte als durchweg Null ergeben, wenn abhängige Gleichungen vorliegen. Der Fall α) mit $h = n < j$ unabhängigen Gleichungen ist völlig ausgeschlossen.

β_1) Wir setzen daher voraus, dass im Gleichungssystem I abhängige Gleichungen vorhanden waren, also die Zahl h der unabhängigen Gleichungen kleiner war als jene der n Bestandteile ($h < n$). Als leichtest übersichtlichen Fall nehmen wir zunächst den mit $h + 1 = n$ und $n = j$. Dann hatten wir im System I eine abhängige Gleichung, welche in mathematischer Hinsicht (wenn auch nicht in chemischer) vollkommen überflüssig war. Im System II gilt dann dasselbe. Die Gleichungen II sind wieder homogen, es kann also eine von den Grössen λ durch Division aller Gleichungen entfernt werden, aber keine weitere. Diese liefert den Massstab für alle übrigen, d. h. die zu findenden Werte λ sind dem einen, willkürlich angenommenen, proportioniert. Im übrigen sind im allgemeinen alle übrigen λ mit bestimmten, positiven oder negativen Werten angebbar, und nur ausnahmsweise werden alle λ Null sein. Die aus allen Gehalten $a_1 b_1 \dots a_j \dots n_j$ gebildete

Determinante ist Null, weil anders auch schon in den Gleichungen I alle x gleich Null sein müssten, und eine Reaktion unmöglich wäre.

β_2) Wir übergehen nun zu einem komplizierteren Falle; es sei im Gleichungssysteme I $n > j$ gewesen, zugleich aber auch $h = j - 1$. Es waren mehr Bestandteile als Edukte plus Produkte gegeben, allein die Anzahl der unabhängigen Gleichungen war so gross, wie nur irgendwie möglich, so dass das System I auch wieder nur eine Reaktion zur Darstellung brachte. Mathematisch (wenn auch nicht chemisch) überflüssig waren von den n gegebenen Gleichungen $n - h$. Im System II haben wir nun n Unbekannte λ in j Gleichungen, d. h. mehr Unbekannte als Gleichungen. Es brauchen im allgemeinen nicht alle λ Null zu sein, doch werden nur h Grössen λ als Funktionen der übrigen bestimmbar sein; für den Rest $n - h$ der Grössen λ können beliebige Werte eingestellt werden, doch sind natürlich die h bestimmbaren Grössen λ abhängig von den Annahmen, welche wir betreffs der übrigen einführen.

β_3) Es ist noch weiter der Fall möglich, dass im System I zwar $n > h$ war, so dass abhängige Gleichungen vorhanden waren, zugleich aber auch $j > h + 1$. Ob $n > j$ oder $n < j$ war, kann zunächst unentschieden bleiben. Hier stellte das System I einen Komplex von mehreren Reaktionen vor, welche unabhängig voneinander ausführbar waren, weil ja $j - h$ Grössen x willkürlich blieben. Setzte man ein x als Massstab für die übrigen fest, so konnte man doch noch je eine Gruppe von $j - (h + 1)$ Grössen x Null setzen, und es resultierte noch je eine (im allgemeinen) ausführbare Reaktion. Zerlegt man nun in dieser Weise den durch das System I dargestellten Komplex von Reaktionen in Einzelreaktionen, so ist für jede von diesen Reaktionen die vorige Überlegung anwendbar, und es ist für jede von ihnen eine Anzahl h Grössen λ als Funktion der übrigen, willkürlich festzusetzenden, bestimmbar.

Will man nun aber alle die Reaktionen auf einmal betrachten, so hat es den Anschein, als könnte dann die Freiheit in der Wahl einer Anzahl λ nicht mehr in dem früheren Masse aufrecht bleiben. Indessen zeigt eine genauere Überlegung, dass auch diesmal wieder nur h Werte als Funktionen der übrigen erscheinen. Wenn auch das Gleichungssystem eine ganze Reihe von Reaktionen umfasst, so ist dies doch eben nur dadurch möglich, dass nur $h < j - 1$ Verbindungen in Bezug auf h Bestandteile unabhängig zusammengesetzt sind. Aus gewissen h^2 -Gehalten z. B.:

$$\begin{array}{ccccccc} a_1 & a_2 & \dots & a_h & & & \\ b_1 & b_2 & \dots & b_h & & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & & & \\ h_1 & h_2 & \dots & h_h & & & \end{array}$$

sind in der nun schon mehrmals betonten Weise zunächst die Gehalte für alle übrigen Bestandteile in den h Verbindungen ableitbar:

$$\begin{array}{ccccccc} (h+1)_1 & (h+1)_2 & \dots & \dots & \dots & \dots & (h+1)_h \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ n_1 & n_2 & \dots & \dots & \dots & \dots & n_h \end{array}$$

Wenn man dann auf die vertikalen Kolonnen eine ähnliche Prozedur anwendet, wie vorhin auf die horizontalen Zeilen, so können auch sämtliche Gehalte in den weiteren Verbindungen bis j :

$$\begin{array}{ccccccc} a_{(h+1)} & a_{(h+2)} & \dots & \dots & \dots & \dots & a_j \\ b_{(h+1)} & b_{(h+2)} & \dots & \dots & \dots & \dots & b_j \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ h_{(h+1)} & h_{(h+2)} & \dots & \dots & \dots & \dots & h_j \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ n_{(h+1)} & n_{(h+2)} & \dots & \dots & \dots & \dots & n_j \end{array}$$

abgeleitet werden.

Eine Beziehung zwischen n und j ergibt sich überhaupt nicht, sondern es folgt bloss, dass:

$$n \geq h$$

sein muss. Es ist aber nicht zu übersehen, dass in der Forderung $h+1 < j$ selbst schon eine bedeutende Einschränkung betreffs jener Verbindungen liegt, welche in Betracht kommen können. Wenn man aus der Reihe aller möglichen Verbindungen der Bestandteile $a b \dots n$ diejenigen herausnehmen will, welche bereits mit zusammen $j \leq n$ Stoffen als Edukte, resp. Produkte eine Reaktion geben können, so wird man schon viele Verbindungen ausscheiden müssen. Verlangt man aber, dass diese Stoffe sogar mehrfacher Reaktionen fähig sein sollen, so wird die Auswahl natürlich eine um so engere sein müssen.

Das schliessliche Resultat unserer Diskussion ist also, dass von Null verschiedene λ -Werte nur dann auffindbar sind, wenn:

$$n \geq h$$

ist, wenn also die Stoffe, welche einer oder mehreren Umsetzungen unterliegen, in Bezug auf wenigstens so viele Bestandteile abhängig zusammengesetzt sind, als Umsetzungen in Frage kommen.

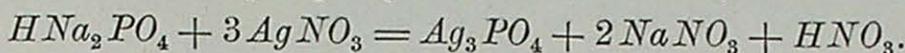
Zieht man nur je eine einzelne Reaktion in Betracht, so muss jedesmal auch:

$$n \geq j \text{ sein.}$$

Wir können noch die Bemerkung hinzufügen, dass auch bei unchemischen Mischungen die Berechnung von λ Werten gelingen muss, wenn sie komplexe Bestandteile mit genügender Zahl Komponenten enthalten; dabei werden indessen die Zahlen λ auch irrationale Werte haben können. Bei Anwendung des Kalküls auf chemische Verbin-

dungen müssen dagegen alle λ durch rationale Zahlen ausdrückbar sein.

4. Es kann nun leicht gezeigt werden, dass die (für uns bisher etwas mysteriösen) Zahlen λ entweder geradezu Valenzen selbst sind oder diesen doch sehr nahe stehen. Um dies erweisen zu können, greifen wir zu Beispielen und wählen als erstes etwa die bekannte Fällung des Dinatriumhydrophosphats mit Silbernitrat, also die Reaktion:



Setzen wir als Zeichen für die λ entsprechend den Bestandteilen:

$$\begin{array}{cccccc} H & Na & P & O & Ag & N \\ \lambda_h & \lambda_{na} & \lambda_p & \lambda_o & \lambda_{ag} & \lambda_n, \end{array}$$

so erhalten wir die Gleichungen:

$$\begin{array}{rcl} \lambda_h + 2\lambda_{na} + \lambda_p + 4\lambda_o & = & 0 \\ & & 3\lambda_o + \lambda_n + \lambda_{ag} = 0 \\ & & \lambda_p + 4\lambda_o + 3\lambda_{ag} = 0 \\ & & \lambda_{na} + 3\lambda_o + \lambda_n = 0 \\ \lambda_h & & + 3\lambda_o + \lambda_n = 0. \end{array}$$

Die Zahl der Gleichungen ist kleiner als jene der Unbekannten λ (5 gegen 6) und daher brauchen die λ nicht notwendig Null zu sein. Ein λ darf gleich willkürlich gewählt werden, und wir machen daher λ_h für H gleich eins. Dann finden wir leicht $\lambda_{na} = 1$ und $\lambda_{ag} = 1$; dagegen wird man sich vergeblich bemühen, die übrigen Grössen λ_o , λ_p und λ_n zu finden; es sind eben nur vier unabhängige Gleichungen vorhanden. Die zweite, vierte und fünfte geben, wenn die gefundenen Werte für $\lambda_h = \lambda_{na} = \lambda_{ag}$ eingeführt werden, übereinstimmend:

$$3\lambda_o + \lambda_n + 1 = 0.$$

Die erste und dritte ebenso:

$$4\lambda_o + \lambda_p + 3 = 0,$$

woraus:

$$3\lambda_p - \lambda_n + 5 = 0$$

folgt, ohne dass es möglich wäre, weiter zu kommen.

Die chemische Deutung dieses Ergebnisses ist naheliegend; es treten eben PO_4 und NO_3 als komplexe Bestandteile auf. Schreiben wir nun für PO_4 , resp. NO_3 die zugehörigen λ mit λ_{po} , resp. λ_{no} , so erhalten wir:

$$\lambda_{po} = \lambda_p + 4\lambda_o = -3 \text{ für } PO_4$$

und:

$$\lambda_{no} = \lambda_n + 3\lambda_o = -1 \text{ für } NO_3.$$

Übersichtlich geordnet sind unsere Resultate:

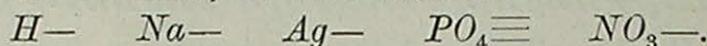
$$\begin{array}{ll} \lambda_H = & 1 \text{ für } H \text{ als willkürlich gewählte Einheit,} \\ \lambda_{na} = & 1 \text{ für } Na, \end{array}$$

$$\begin{aligned}\lambda_{ag} &= 1 \text{ für } Ag, \\ \lambda_{po} &= -3 \text{ für } PO_4, \\ \lambda_{no} &= -1 \text{ für } NO_3.\end{aligned}$$

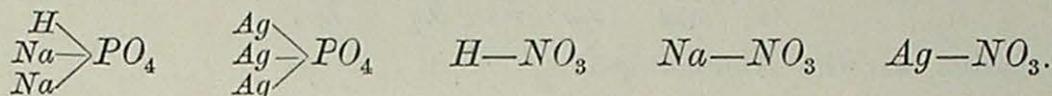
Dies stimmt bis auf das Vorzeichen genau mit den gewöhnlich angegebenen Valenzen dieser Elemente und Gruppen.

Was sollen indessen die negativen Vorzeichen?

Die übliche Valenztheorie rechnet nicht algebraisch, sondern graphisch. So viele Valenzen, so viele Striche:

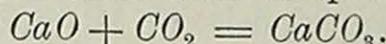


Diese Striche setzt man aber nach Bedarf rechts oder links, und lässt je zwei zusammenfließen:



Dabei stehen die Valenzstriche bei PO_4 und NO_3 links, bei den übrigen rechts. Unsere Vorzeichen geben also an, ob die Striche rechts oder links vom chemischen Zeichen des Bestandteiles zu setzen sind.

In gleicher Weise kann jede Reaktion durchgerechnet werden, bei welcher die Anzahl Bestandteile wenigstens eben so gross ist als jene der Edukte plus Produkte. Greift man dagegen zu Reaktionen, bei welchen diese Bedingung nicht erfüllt ist, so muss man aufsitzen, indem alle λ Null werden. Ein lehrreiches Beispiel dieser Art ist z. B. die Reaktion:



Wenn wir CaO im ganzen als einen, CO_2 ebenso als den zweiten Bestandteil nehmen und für sie λ_a , resp. λ_b schreiben, so wird einfach:

$$\begin{aligned}\lambda_a &= 0 \\ \lambda_b &= 0 \\ \lambda_a + \lambda_b &= 0.\end{aligned}$$

Nimmt man aber Ca , O und C separat für je einen Bestandteil mit λ_{ca} , λ_o , λ_c , so hat man:

$$\begin{aligned}\lambda_{ca} + \lambda_o &= 0 \\ 2\lambda_o + \lambda_c &= 0 \\ \lambda_{ca} + 3\lambda_o + \lambda_c &= 0.\end{aligned}$$

Die dritte Gleichung ist einfach die Summe der beiden ersten; aus dieser ist also nichts Neues zu finden, während aus den ersteren folgt:

$$\begin{aligned}\lambda_{ca} &= -\lambda_o \\ \lambda_c &= -2\lambda_o.\end{aligned}$$

und

Machen wir nun z. B. λ_{ca} für Ca gleich zwei, so folgt λ_o für O gleich -2 und λ_c für C gleich $+4$. Das Zusammentreffen der λ -Werte mit den Wertigkeiten dürfte damit für genügend viele Fälle erwiesen sein.

Man wird den Entdeckern der Valenz seine Anerkennung nicht versagen können, dass sie befähigt waren, eine so versteckte Beziehung glücklich zu erschauen.

5. Nachdem durch vorstehende Beispiele das Interesse an der abstrakten Diskussion der λ -Gleichungen wohl wieder etwas gehoben worden sein dürfte, wollen wir den Gegenstand nochmals von einer anderen Seite anfassen. Man kann sich nämlich auch von vornherein das System der λ -Gleichungen gegeben denken:

$$\lambda_a a_1 + \lambda_b b_1 + \dots + \lambda_n n_1 = 0$$

$$\lambda_a a_2 + \lambda_b b_2 + \dots + \lambda_n n_2 = 0$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\lambda_a a_j + \lambda_b b_j + \dots + \lambda_n n_j = 0,$$

wie dies ja der Fundamentalgedanke der ganzen Valenztheorie ist. Indem man dann diese Gleichungen der Reihe nach mit den Faktoren $x_1 x_2 \dots x_j$ multipliziert und algebraisch addiert, erhält man die Gleichung:

$$\lambda_a(x_1 a_1 + x_2 a_2 + \dots + x_j a_j) + \lambda_b(x_1 b_1 + x_2 b_2 + \dots + x_j b_j) + \dots + \lambda_n(x_1 n_1 + x_2 n_2 + \dots + x_j n_j) = 0$$

und aus derselben durch Nullsetzung der Klammerausdrücke das wohlbekannte Gleichungssystem I:

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

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

$$\dots \dots \dots$$

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

Die ganze Prozedur kann nun offenbar wieder nur dann zu anderen x als Null führen, wenn genug λ -Gleichungen vorhanden sind. Die λ -Gleichungen dürfen sich aber nicht widersprechen, so dass einige von ihnen aus den anderen ableitbar sein müssen. Dies giebt für die Anzahl unabhängiger Gleichungen $h < j$. Es ist wohl nicht notwendig, die ganze Diskussion dieser Gleichungen, welche keineswegs etwas Neues mehr liefern könnte, abermals zu wiederholen. Das Resultat ist sowohl für eine einzelne Reaktion als für einen ganzen Komplex von Reaktionen wieder (neben der schon oben angeführten Beziehung $h < j$):

$$n \geq h.$$

Auch hier sind nur h Werte λ als Funktionen der übrigen bestimmbar, während die übrigen willkürlich bleiben.

Überträgt man die herrschende Valenzlehre in die Sprache der Algebra, so wird man geneigt sein, anzunehmen, dass alle λ -Werte bis

auf höchstens einen (welcher als Mass der übrigen dient) als von Natur aus gegeben aufzufassen sind. Unabhängige Gleichungen von der Form:

$$\lambda_a a_1 + \lambda_b b_1 + \dots + \lambda_n n_1 = 0$$

gäbe es höchstens so viele als Bestandteile minus eins. Aus diesen sollte dann die Zusammensetzung aller übrigen chemischen Verbindungen ableitbar sein. Einen Riss in diese Überlegung bringt allerdings schon von vornherein die zugestandene Veränderlichkeit der Valenz und auch die Annahme von „Molekular-Verbindungen“, d. h. Verbindungen, welche der Valenzlehre nicht parieren.

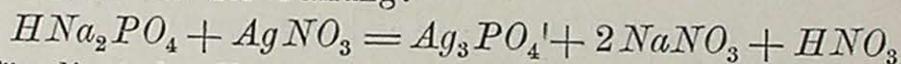
Wir werden indessen gleich sehen, dass die bestehende Valenzlehre in ihren Aufstellungen viel bescheidener ist. Auch kann man leicht erkennen, dass jede Theorie dieser Art sehr bald scheitern müsste; wir haben ja gesehen, dass für jede einzelne Reaktion, welche λ -Werte liefern soll:

$$n \geq j$$

sein muss. Nun zweifelt niemand daran, dass bei einer Reaktion die Anzahl Bestandteile gleich oder grösser sein kann, als die Summe der Edukte plus Produkte. Eine derartige Theorie würde aber verlangen, dass die Anzahl Bestandteile wenigstens ebenso gross oder grösser sein muss, als jene Summe — und dies ist zweifellos absurd.

6. Zwischen den Zahlen λ und der Valenz muss also doch noch ein Unterschied sein, welcher krasse Widersprüche mit der Erfahrung nicht aufkommen lässt oder doch ihre Zahl vermindert. Hierüber holen wir uns wieder Belehrung bei den früheren Beispielen.

Wir haben bei der Fällung:



zuletzt für die λ der Komplexe PO_4 und NO_3 (λ_{po} und λ_{no}) die Zahlen:

$$\lambda_{po} = -3$$

$$\lambda_{no} = -1$$

gefunden, und daneben hatten wir die Gleichungen:

$$3\lambda_o + \lambda_n + 1 = 0$$

$$4\lambda_o + \lambda_p + 3 = 0.$$

Eine weitere Auflösung dieser Gleichungen ist nicht möglich, es wäre denn, dass für eine von den Grössen λ_o , λ_p , λ_n ein willkürlicher Wert eingeführt wird. Machen wir nun λ_o für Sauerstoff gleich, z. B. minus zwei, so wie wir es früher bei CaO gefunden haben, so wird:

$$\lambda_p = 5 \text{ für } P$$

$$\lambda_n = 5 \text{ für } N$$

in herrlichster Übereinstimmung mit den gewöhnlichen Angaben. Weniger schön wäre das Resultat, wenn wir λ_o mit plus zwei einführen wollten;

wir würden dann:

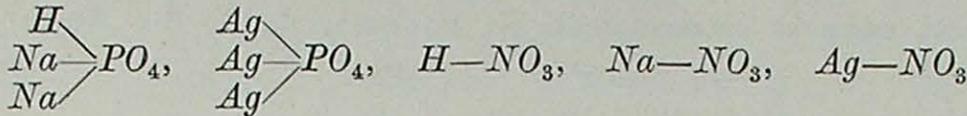
$$\lambda_p = -11 \text{ für } P$$

und:

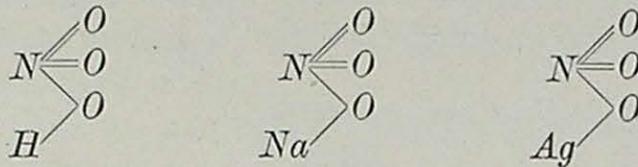
$$\lambda_n = -7 \text{ für } N$$

erhalten, doch braucht uns dies ja nicht zu kümmern.

Wir wollen nun mit den Zahlen 5 für λ_p und λ_n zur weiteren Auflösung unserer Formeln:

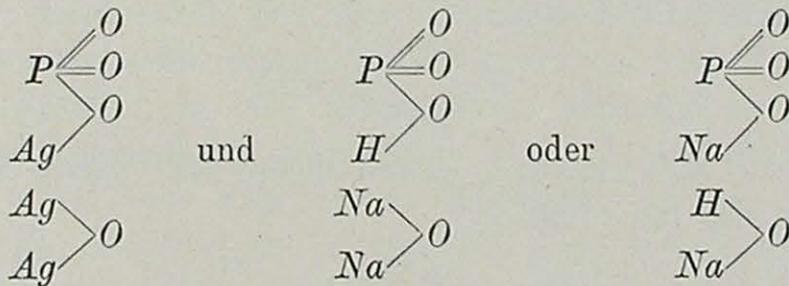


übergehen; das Rezept dazu haben wir ja, da das Vorzeichen angiebt, ob wir die Striche rechts oder links setzen sollen. Fangen wir mit dem Stickstoff an. Für N fanden wir $\lambda_n = 5$, also positiv; wir haben daher die Striche rechts vom Symbol zu setzen, gerade so wie bei H , Na und Ag . Dies giebt ohne Schwierigkeit:



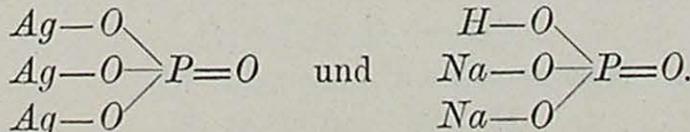
also Formeln, welche keiner Einwendung unterliegen.

Wenn wir nun aber die Verbindungen des Phosphors hernehmen und das gleiche Rezept gewissenhaft befolgen, so erhalten wir die Formeln:



welche alles zu wünschen übrig lassen, denn hier fehlt sogar die „Bindung“ zwischen den Gruppen PO_3Ag und Ag_2O , und ebenso zwischen Na_2O und HPO_3 .

Dies repariert man in der Valenzlehre dadurch, dass man z. B. schreibt:



Damit ist aber die bisher vorgefundene Übereinstimmung zwischen unseren λ und der Wertigkeit hin, denn hier wäre offenbar λ für jedes O mit $-O$ -Bindungen Null (eins minus eins) und für P minus eins (drei minus zwei). Die Ausflucht liegt also darin, dass man bei Valenzen überhaupt die Striche nur noch zählt, so weit sie einen einzelnen

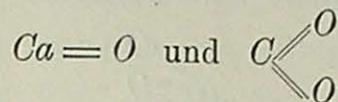
Bestandteil betreffen, ohne Rücksicht darauf, ob die Striche von links nach rechts oder rechts nach links gehen. Dies berücksichtigt man erst dann, wenn Striche von verschiedenen Bestandteilen in Frage kommen, hier „sättigt“ man die Striche gegenseitig ab, d. h. unterscheidet positive und negative Richtung.

Damit ist ein Auskunftsmittel gefunden, welches ungemein ausgiebig ist, denn es umfasst z. B. bei Phosphor für λ_p die Werte:

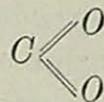
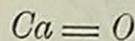
$$\begin{array}{cccccc} P \equiv & -P \equiv & =P \equiv & \equiv P = & \equiv P - & \equiv P \\ 5 & 3 & 1 & -1 & -3 & -5 \end{array}$$

also sechs verschiedene Zahlen.

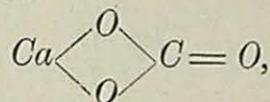
Das frühere Beispiel mit $CaCO_3 = CO_2 + CO_2$ giebt (wie tausend andere) das gleiche Bild; wir hatten für Ca plus zwei genommen und fanden für O minus zwei, für C plus vier. Dies stimmt ganz gut für



allein für $CaCO_3$ müsste man schreiben:



und hätte wieder keine „Bindung“ zwischen CaO und CO_2 ; man hilft sich wieder durch die Formel:

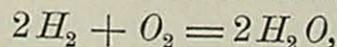


wo λ für zwei O Null wäre ($1-1$) und ebenso für C gleich Null ($2-2$). Man benutzt also für C die λ :

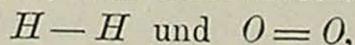
$$\begin{array}{cccccc} C \equiv & -C \equiv & =C = & \equiv C - & \equiv C \\ \lambda = & 4 & = 2 & = 0 & = -2 & = -4 \end{array}$$

abermals fünf verschiedene Werte.

In ähnlicher Weise kommt man über Fälle weg, in welchen jedes λ Null sein müsste. Schon bei einer so einfachen Reaktion, wie:



müsste λ_h und λ_o Null sein, aber man schreibt:



wobei für H einmal $+1$ und das anderemal -1 , für O einmal $+2$ und das anderemal -2 genommen wird. Man behandelt eben jedes „Atom“ als besonderen Bestandteil und erfüllt damit unbewusst die Forderung, welche bei jeder Ableitung von λ -Werten eingehalten werden muss, $n \geq h$, resp. $n \geq j$ bei Einzelreaktionen.

Wo man indessen aus irgend welchen Gründen die Zahl der „Atome“ nicht vermehren will, wie z. B. bei dem „einatomigen Molekül“ Hg , schlägt auch dieser Ausweg; man muss ungesättigte Valenzen ruhig hinnehmen und thut dasselbe dann auch in anderen Fällen mit demselben Gleichmut.

Ich kann nicht behaupten, dass es ganz unberechtigt ist, die Zahl der Bestandteile manchmal höher anzusetzen, als die Zahl der Elemente. Der Begriff „Bestandteil“ lässt eben vielfache Deutung zu, und unter Umständen kann auch die Annahme von mehr Bestandteilen als abcheidbaren Elementarstoffen berechtigt sein. Allein ich glaube doch, dass aus dem bisher Gesagten jeder Leser zu demselben Eindrucke kommen wird, wie ich selbst: dass zwar die Aufstellung des Valenzbegriffes ein sehr glücklicher Gedanke war; dass man aber auf Abwege geriet, weil man nicht wusste, dass den Valenzen auch ein positiver oder negativer Wert zukommt, dass es Grössen sind, deren Sinn nicht regellos geändert werden darf.

Man kann sogar so weit gehen, anzuerkennen, dass die Abweichungen des Valenzbegriffes von dem λ -Begriff, von welchem er sich ableitet, sehr nützlich gewesen sind; allein der Nimbus, in welchem die Valenzlehre allen Chemikern derzeit noch immer erscheint, dürfte sehr verblasen, wenn man einsieht, dass die Wahl einer Konstitutionsformel einzig vom Standpunkte der Zweckmässigkeit zu treffen ist; dass nicht die hypothetischen Atome irgendwie arrangiert sind, sondern eben nur unsere Symbole für die Bestandteile. Strukturformeln verhalten sich zu den Eigenschaften chemischer Verbindungen wie die Notenschrift zur Musik, nur dass in der Musik die Partitur meist früher da ist, als die zugehörigen Schallwellen. Es wird wohl niemandem beifallen, die Konstitution der Schallatome aus der Anordnung der Notenköpfe ableiten zu wollen. Wohl kann aber der Sachverständige nach Musik Noten schreiben, nach geschriebenen Noten musizieren. Ebenso kommt der Chemiker nach den Ergebnissen seiner Arbeit zu Strukturformeln, und nach diesen kann er wieder chemisieren, eventuell sogar Strukturformeln und chemische Prozesse vorher frei aus dem Kopfe komponieren. Keine Notenschrift kann indessen Musik mit allen jenen Feinhéiten wiedergeben, mit welchen sie oft von einem Künstler geboten wird. Ähnlich unvollkommen ist auch die Schriftsprache der Strukturformeln, nur in einem viel höheren Grade; sie ist auch nebst dem noch schwierig lesbar, so dass man nur zu oft übersieht, was man in die Formel hineinlegen wollte. Der grösste Nachteil der Strukturformeln ist aber gewiss, dass man sie überhaupt nicht als eine will-

kürliche, wenn auch zweckmässige Schreibart ansehen will, sondern in ihr den Ausdruck für etwas ganz anderes sehen will, als was sie wirklich sagen. Nur zu viele glauben, in diesen Formeln den wirklichen Bau der wirklichen Moleküle aus wirklichen Atomen sehen zu müssen!

Die Chemie wird noch auf lange Zeit eine wesentlich induktive Wissenschaft bleiben müssen, und daher ist es gerechtfertigt, wenn man das empirisch gefundene Material nach möglichst verschiedenen Gesichtspunkten geordnet zu übersehen sucht. In der Strukturtheorie hat man aber für eine Reihe ganz verschiedenartiger Thatsachen nur einerlei Ausdruck: Man baut aus ihnen ein Strukturschema. Untersucht man nun ein neues Gebiet, welches in den Formeln keinen Ausdruck gefunden hat (wie Lichtbrechung, magnetische Eigenschaften), so vergleicht man die gefundenen Daten nicht etwa mit anderen, sondern nur wieder mit einem unvollständigen Abklatsch derselben in der Formel. Dass hierbei auch hin und wieder etwas herauskommt, ist kein Wunder, denn schliesslich sieht man von jedem Gesichtspunkte mehr als von keinem. Aber auf die Dauer wird wohl diese engherzige Verwertung der experimentellen Daten nicht haltbar sein. Warum vergleicht man nicht lieber direkt Thatsache mit Thatsache?

Auf Grund der obigen Darlegungen glaube ich in einer späteren Arbeit beweisen zu können, dass in den gegenwärtigen Strukturformeln wenigstens zwei ganz verschiedene Ideenkreise in willkürlicher Weise konfundiert sind: Die Idee, dass die häufig vorkommende Abhängigkeit in der Zusammensetzung von Verbindungen durch λ -Werte ausgedrückt werden kann, ist in den Dienst des anderen Gedankens gestellt worden, dass die Anzahl Edukte und Produkte irgend einem Gesetze unterliegt. Eine Brücke zur Verbindung dieser Ideenkreise wäre thatsächlich in der Phasenregel von Gibbs gegeben, wenn man in derselben auch bei chemischen Verbindungen mit der Anzahl der unabhängigen Bestandteile rechnen dürfte. Nun glaube ich aber, überzeugend erwiesen zu haben, dass in der Phasenregel nur die Anzahl der notwendigen oder erkennbaren Bestandteile (jener, welche zur Einzeldarstellung aller Phasen erforderlich sind) massgebend sein kann; damit ist aber auch die mögliche Verbindung beider Ideenkreise abgeschnitten, da nachweislich die Anzahl der unabhängigen Bestandteile kleiner sein kann als jene der notwendigen, der direkt erkennbaren.

Es war anfänglich nicht meine Absicht, mich über die gegenwärtige Valenzlehre irgendwie zu äussern, sondern ich wollte die Konklusionen aus meinen Ausführungen dem Leser überlassen. Wenn ich mich schliesslich doch zu einer Mitteilung meiner diesbezüglichen Ansichten

habe mitreissen lassen, so hoffe ich doch, dass meine Äusserungen durch das vorangestellte genügend motiviert sind. Auch wird man mir nicht vorhalten können, dass Demolieren leichter ist als bauen, denn ich bin bestrebt, jeden brauchbaren Gedanken in der bestehenden Theorie aufzuspüren, um ihn zu einem späteren Neubau zu verwerten.

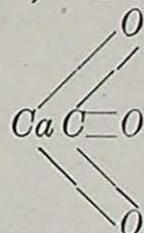
Resumé. Jedes System von Verbindungsgewichten liefert bei Reaktionen, welche weniger Edukte plus Produkte als Bestandteile umfassen (die Bestandteile seien wirklich nachgewiesen oder nur angenommen), für diese Bestandteile rationale Zahlen, welche den üblichen Valenzen analog sind. Die Zahl der bestimmbaren Werte ist gleich der Anzahl der unabhängigen Gleichungen, und sie erscheinen als Funktionen der übrigen, willkürlich anzunehmenden Werte.

Unmöglich ist aber für jede Valenztheorie die Ableitung von Valenzwerten bei Reaktionen, in welchen die Anzahl Bestandteile kleiner ist als die Anzahl beteiligter Verbindungen.

Kladno, am 14. Februar 1898.

Zusatz bei der Korrektur. Eben bemerke ich, dass man die Formel für $CaCO_3$ mit den algebraischen Valenzen $+2$, $+4$, -2 für Ca , C und O auch in nebenstehender Weise schreiben könnte:

Aus dieser Formel geht die gewöhnliche hervor, wenn man C samt seinen Valenzstrichen von links nach rechts umklappt. Ähnliches ist auch bei Ag_3PO_4 möglich. Umgekehrt führt die gewöhnliche Formel zur algebraischen, wenn man sie auf einen Papierstreifen geschrieben, entsprechend zusammenfaltet, wobei indessen jedesmal die Falte durch das Zeichen eines Bestandteiles gehen muss. Man wird in analoger Weise wohl noch in vielen Fällen die Übereinstimmung zwischen den algebraischen und den gewöhnlichen Valenzwerten herstellen können, aber gewiss nie, wenn die Anzahl der Bestandteile zu klein ist; denn z. B. bei der Wasserbildung aus H und O müsste die Falte bei $H-H O-O$ direkt durch die Valenzstriche gehen, was jedenfalls sinnlos ist. Hier bleibt die Tatsache aufrecht, dass ein „Atom“ H , resp. O positive, das andere negative Valenz haben muss, so, als wären beide ganz verschiedene Stoffe.



Dec 1898

Archiv

20

(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XXVIII. 1. 1899.)

Was ist ein chemisches Individuum?

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

Herr G. Tammann teilt in dieser Zeitschrift eine Reihe sehr interessanter Beobachtungen über den wechselnden Wassergehalt der Krystalle von verschiedenen Mineralien mit¹⁾, welche ihn veranlasst haben, gewisse Einschränkungen für den Gültigkeitsbereich der stöchiometrischen Gesetze konstanter und multipler Proportionen aufzustellen. Man kann es nur als Fortschritt begrüßen, wenn derartige Fragen von fundamentaler Wichtigkeit wieder in Diskussion gezogen werden, nachdem sie durch eine überaus lange Zeit unangetastet in der atomistischen Rumpelkammer unserer Wissenschaft geruht hatten; da aber die Ausführungen des Herrn Tammann nur bedingungsweise Zustimmung finden können, sei es mir erlaubt, wenigstens auf einen Teil derselben etwas näher einzugehen.

Herr Tammann charakterisiert zuerst den gegenwärtigen Stand der Ansichten über die vorliegende Frage durch folgende Worte: „Dieselben (nämlich die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen) beziehen sich auf homogene Stoffe, das heisst solche, deren Eigenschaften entweder von der Richtung in dem vom Stoffe erfüllten Raum unabhängig oder doch kontinuierliche Funktionen dieser Richtung sind.“

„Herkömmlich wird behauptet, dass die Zusammensetzung eines homogenen Stoffes unabhängig ist von seinem physikalischen Zustande, den physikalischen und chemischen Bedingungen (Konzentration der beteiligten Stoffe), unter denen derselbe sich bildet²⁾.“

Es ist kein Wunder, wenn sich die erste Aufstellung als völlig ungenügend erweist, denn sie passt für jede Phase, auch wenn sie variable Zusammensetzung hat, und so fügt denn Herr Tammann sofort einige Beschränkungen hinzu, um dann fortzufahren: „Als notwendige Bedingung des zweiten Grundsatzes, des der multiplen Proportionen, wird gewöhnlich die Bedingung der Homogenität des betreffenden Stoffes als genügend erachtet. Die oben angeführten Beispiele zeigen aber,

¹⁾ Diese Zeitschr. 27, 323.

²⁾ loc. cit. 325.

(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ XXVIII. 1. 1899.)

Was ist ein chemisches Individuum?

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

Herr G. Tammann teilt in dieser Zeitschrift eine Reihe sehr interessanter Beobachtungen über den wechselnden Wassergehalt der Krystalle von verschiedenen Mineralien mit¹⁾, welche ihn veranlasst haben, gewisse Einschränkungen für den Gültigkeitsbereich der stöchiometrischen Gesetze konstanter und multipler Proportionen aufzustellen. Man kann es nur als Fortschritt begrüßen, wenn derartige Fragen von fundamentaler Wichtigkeit wieder in Diskussion gezogen werden, nachdem sie durch eine überaus lange Zeit unangetastet in der atomistischen Rumpelkammer unserer Wissenschaft geruht hatten; da aber die Ausführungen des Herrn Tammann nur bedingungsweise Zustimmung finden können, sei es mir erlaubt, wenigstens auf einen Teil derselben etwas näher einzugehen.

Herr Tammann charakterisiert zuerst den gegenwärtigen Stand der Ansichten über die vorliegende Frage durch folgende Worte: „Dieselben (nämlich die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen) beziehen sich auf homogene Stoffe, das heisst solche, deren Eigenschaften entweder von der Richtung in dem vom Stoffe erfüllten Raum unabhängig oder doch kontinuierliche Funktionen dieser Richtung sind.“

„Herkömmlich wird behauptet, dass die Zusammensetzung eines homogenen Stoffes unabhängig ist von seinem physikalischen Zustande, den physikalischen und chemischen Bedingungen (Konzentration der beteiligten Stoffe), unter denen derselbe sich bildet²⁾.“

Es ist kein Wunder, wenn sich die erste Aufstellung als völlig ungenügend erweist, denn sie passt für jede Phase, auch wenn sie variable Zusammensetzung hat, und so fügt denn Herr Tammann sofort einige Beschränkungen hinzu, um dann fortzufahren: „Als notwendige Bedingung des zweiten Grundsatzes, des der multiplen Proportionen, wird gewöhnlich die Bedingung der Homogenität des betreffenden Stoffes als genügend erachtet. Die oben angeführten Beispiele zeigen aber,

¹⁾ Diese Zeitschr. 27, 323.

²⁾ loc. cit. 325.

dass diese Bedingung nicht genügend ist. Man kann vollkommen klare Krystalle mit kontinuierlich sich änderndem Wassergehalt darstellen.“ Auch hier sieht sich Herr Tammann genötigt, Einschränkungen hinzuzufügen.

Als ich diese Darstellung der herkömmlichen Ansichten gelesen hatte, war ich überzeugt, dass sofort im nächsten Hefte der Zeitschrift von Seite irgend eines berufenen Hüters des Herkömmlichen energischer Protest gegen ihre Richtigkeit erhoben werden müsse. Es erschien mir ganz undenkbar, dass man sie stillschweigend als richtig und zutreffend anerkennen könnte — und doch habe ich mich hierin getäuscht. Niemand fühlte sich veranlasst, die Herkömmlichkeit solcher Ansichten zu bestreiten, und ich muss nun annehmen, dass die von Herrn Tammann als herkömmlich bezeichneten Ansichten wirklich allgemein als solche anerkannt werden. Herkömmlich ist es also zu glauben, dass jeder homogene Stoff eine chemisch konstante Zusammensetzung hat und den konstanten und multiplen Proportionen gehorcht. Diese unglaubliche Thatsache sei hiermit für eine spätere Zukunft festgenagelt, als Beweis, welche Konfusion in den Grundideen der Chemie unter dem Regime der atomistischen Hypothese eingerissen ist. Man wird es künftig — bis man sich wieder gewöhnt haben wird, die Thatsachen selbst scharf ins Auge zu fassen, und sie nicht bloss im Spiegel der Hypothese zu betrachten — kaum begreifen können, wie solche Ansichten heutzutage allgemein herrschend und gar erblich werden konnten. Vor mehr als neunzig Jahren begann der berühmte Streit zwischen Berthollet und Proust, in welchem letzterer nachwies, dass es Stoffe von merklich konstanter Zusammensetzung giebt; wenn bis dahin Zweifel möglich gewesen waren, so war doch von da ab sicher erwiesen, dass physikalisch homogene Stoffe chemisch inhomogen sein können. Damals wurde ja doch der Begriff eines chemischen Individuums im Gegensatze zu den bloss physikalisch homogenen Stoffen klar erfasst, und es ist dabei ziemlich belanglos, dass Berthollet manchmal sogar die physikalische Inhomogenität gewisser Körper übersah¹⁾. Immerhin hätte damals vielleicht die Ansicht herkömmlich werden können, dass physikalisch homogene Körper

¹⁾ Hermann Kopp referiert in dem Buche: „Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit“, auf Seite 235 über eine Abhandlung von Proust aus dem Jahre 1804 mit den Worten: „Je genauer und vielfältiger man die Verbindungen untersuche, um so mehr finde man die Existenz konstanter Verhältnisse bestätigt; nur dürfe man nicht Gemenge und Gemische mit eigentlichen Verbindungen verwechseln.“ (Im Original nicht gesperrt.)

auch immer chemisch homogen sind, aber die im Jahre 1819 erfolgte Entdeckung des Isomorphismus durch Mitscherlich hätte bald Wandel schaffen müssen, denn hier wurde sicher erwiesen, dass physikalisch homogene Stoffe eine veränderliche Zusammensetzung haben und somit chemisch inhomogen sein können. Seither hat sich eine schwunghafte Industrie zur Darstellung chemisch reiner Präparate entwickelt, als lebendiger Beweis der Thatsache, dass man sich mit der physikalischen Homogenität von Krystallen nicht begnügen kann, wenn man chemische Operationen vorzunehmen gedenkt; und nun, im Jahre 1898 ist es schon wieder herkömmlich geworden, physikalische und chemische Homogenität zu verwechseln! Unter der Fülle von tausend kleinen Tagesneuigkeiten betreffs neuer Verbindungen und ihrer Reaktionen vergessen wir schliesslich, was denn eigentlich ein chemisches Individuum ist, und müssen es immer wieder von neuem entdecken!

Es sei nur nebenbei darauf hingewiesen, dass Herrn Tammanns Aufstellungen auf flüssige und gasförmige chemische Individuen gar nicht anwendbar sind, denn offenbar war es nicht seine Absicht, auch diese in den Kreis seiner Betrachtungen aufzunehmen. Man wird es mir aber nicht verdenken können, wenn ich bei dieser Gelegenheit nochmals auf meine Definition chemischer Individuen hinweise, welche gewiss nicht die mindeste Beachtung gefunden hat, denn anders müsste sich ein Einfluss derselben auf die herkömmlichen Ansichten bemerkbar gemacht haben: „Chemische Individuen sind Phasen, welche in einem Phasensysteme mit wenigstens einer unabhängigen Variation entstanden sind und bei allen mit dem Bestande des Phasensystems verträglichen Variationen merklich konstante Zusammensetzung haben¹⁾“.

Vielleicht wird man jetzt auch mehr geneigt sein, den als Zusatz auf die Definition folgenden und auf Mineralien bezüglichen Passus meiner betreffenden Arbeit zu würdigen: „Von rechtswegen ist jedes chemische Individuum ein Kunstprodukt, ein Präparat“.

In der obigen Definition ist stillschweigend die bekannte Thatsache vorausgesetzt, dass Phasen im allgemeinen eine variable Zusammensetzung haben; die physikalische Homogenität ist durch den Begriff „Phase“ postuliert; es ist gesagt, dass Variationen des Phasensystems möglich sein müssen, bevor entschieden werden kann, ob ein Stoff ein chemisches Individuum ist oder nicht; und schliesslich ist das Merkmal angegeben, durch welches Phasen schlechtweg von chemischen Individuen

¹⁾ Diese Zeitschr. 24, 648.

unterschieden werden können: Die merkliche Konstanz der Zusammensetzung trotz Variation der verfügbaren Unabhängigen.

Man wird vielleicht, wenn man diese meine Definition einer strengen Diskussion unterwirft, noch finden, dass sie einer Verbesserung fähig und bedürftig ist. Vor der Hand scheint sie mir die einzige zu sein, welche überhaupt in Diskussion gezogen werden kann; aber wenn sie die Probe nicht bestehen sollte, dann wäre nur der Nachweis gebracht, dass wir Chemiker alle zusammen noch nicht einmal das wissen, was auf der ersten Seite eines jeden chemischen Lehrbuchs klar und deutlich stehen sollte, nämlich die Antwort auf die fundamentale Frage: Was nennen wir ein chemisches Individuum?

Kladno, am 9. Dezember 1898.

Was ist ein chemisches Individuum?

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

Herr G. Tammann teilt in dieser Zeitschrift eine Reihe sehr interessanter Beobachtungen über den wechselnden Wassergehalt der Krystalle von verschiedenen Mineralien mit¹⁾, welche ihn veranlasst haben, gewisse Einschränkungen für den Gültigkeitsbereich der stöchiometrischen Gesetze konstanter und multipler Proportionen aufzustellen. Man kann es nur als Fortschritt begrüßen, wenn derartige Fragen von fundamentaler Wichtigkeit wieder in Diskussion gezogen werden, nachdem sie durch eine überaus lange Zeit unangetastet in der atomistischen Rumpelkammer unserer Wissenschaft geruht hatten; da aber die Ausführungen des Herrn Tammann nur bedingungsweise Zustimmung finden können, sei es mir erlaubt, wenigstens auf einen Teil derselben etwas näher einzugehen.

Herr Tammann charakterisiert zuerst den gegenwärtigen Stand der Ansichten über die vorliegende Frage durch folgende Worte: „Dieselben (nämlich die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen) beziehen sich auf homogene Stoffe, das heisst solche, deren Eigenschaften entweder von der Richtung in dem vom Stoffe erfüllten Raum unabhängig oder doch kontinuierliche Funktionen dieser Richtung sind.“

„Herkömmlich wird behauptet, dass die Zusammensetzung eines homogenen Stoffes unabhängig ist von seinem physikalischen Zustande, den physikalischen und chemischen Bedingungen (Konzentration der beteiligten Stoffe), unter denen derselbe sich bildet²⁾.“

Es ist kein Wunder, wenn sich die erste Aufstellung als völlig ungenügend erweist, denn sie passt für jede Phase, auch wenn sie variable Zusammensetzung hat, und so fügt denn Herr Tammann sofort einige Beschränkungen hinzu, um dann fortzufahren: „Als notwendige Bedingung des zweiten Grundsatzes, des der multiplen Proportionen, wird gewöhnlich die Bedingung der Homogenität des betreffenden Stoffes als genügend erachtet. Die oben angeführten Beispiele zeigen aber,

¹⁾ Diese Zeitschr. 27, 323.

²⁾ loc. cit. 325.

dass diese Bedingung nicht genügend ist. Man kann vollkommen klare Krystalle mit kontinuierlich sich änderndem Wassergehalt darstellen.“ Auch hier sieht sich Herr Tammann genötigt, Einschränkungen hinzuzufügen.

Als ich diese Darstellung der herkömmlichen Ansichten gelesen hatte, war ich überzeugt, dass sofort im nächsten Hefte der Zeitschrift von Seite irgend eines berufenen Hüters des Herkömmlichen energischer Protest gegen ihre Richtigkeit erhoben werden müsse. Es erschien mir ganz undenkbar, dass man sie stillschweigend als richtig und zutreffend anerkennen könnte — und doch habe ich mich hierin getäuscht. Niemand fühlte sich veranlasst, die Herkömmlichkeit solcher Ansichten zu bestreiten, und ich muss nun annehmen, dass die von Herrn Tammann als herkömmlich bezeichneten Ansichten wirklich allgemein als solche anerkannt werden. Herkömmlich ist es also zu glauben, dass jeder homogene Stoff eine chemisch konstante Zusammensetzung hat und den konstanten und multiplen Proportionen gehorcht. Diese unglaubliche Thatsache sei hiermit für eine spätere Zukunft festgenagelt, als Beweis, welche Konfusion in den Grundideen der Chemie unter dem Regime der atomistischen Hypothese eingerissen ist. Man wird es künftig — bis man sich wieder gewöhnt haben wird, die Thatsachen selbst scharf ins Auge zu fassen, und sie nicht bloss im Spiegel der Hypothese zu betrachten — kaum begreifen können, wie solche Ansichten heutzutage allgemein herrschend und gar erblich werden konnten. Vor mehr als neunzig Jahren begann der berühmte Streit zwischen Berthollet und Proust, in welchem letzterer nachwies, dass es Stoffe von merklich konstanter Zusammensetzung giebt; wenn bis dahin Zweifel möglich gewesen waren, so war doch von da ab sicher erwiesen, dass physikalisch homogene Stoffe chemisch inhomogen sein können. Damals wurde ja doch der Begriff eines chemischen Individuums im Gegensatze zu den bloss physikalisch homogenen Stoffen klar erfasst, und es ist dabei ziemlich belanglos, dass Berthollet manchmal sogar die physikalische Inhomogenität gewisser Körper übersah¹⁾. Immerhin hätte damals vielleicht die Ansicht herkömmlich werden können, dass physikalisch homogene Körper

¹⁾ Hermann Kopp referiert in dem Buche: „Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit“, auf Seite 235 über eine Abhandlung von Proust aus dem Jahre 1804 mit den Worten: „Je genauer und vielfältiger man die Verbindungen untersuche, um so mehr finde man die Existenz konstanter Verhältnisse bestätigt; nur dürfe man nicht Gemenge und Gemische mit eigentlichen Verbindungen verwechseln.“ (Im Original nicht gesperrt.)

auch immer chemisch homogen sind, aber die im Jahre 1819 erfolgte Entdeckung des Isomorphismus durch Mitscherlich hätte bald Wandel schaffen müssen, denn hier wurde sicher erwiesen, dass physikalisch homogene Stoffe eine veränderliche Zusammensetzung haben und somit chemisch inhomogen sein können. Seither hat sich eine schwunghafte Industrie zur Darstellung chemisch reiner Präparate entwickelt, als lebendiger Beweis der Thatsache, dass man sich mit der physikalischen Homogenität von Krystallen nicht begnügen kann, wenn man chemische Operationen vorzunehmen gedenkt; und nun, im Jahre 1898 ist es schon wieder herkömmlich geworden, physikalische und chemische Homogenität zu verwechseln! Unter der Fülle von tausend kleinen Tagesneuigkeiten betreffs neuer Verbindungen und ihrer Reaktionen vergessen wir schliesslich, was denn eigentlich ein chemisches Individuum ist, und müssen es immer wieder von neuem entdecken!

Es sei nur nebenbei darauf hingewiesen, dass Herrn Tammanns Aufstellungen auf flüssige und gasförmige chemische Individuen gar nicht anwendbar sind, denn offenbar war es nicht seine Absicht, auch diese in den Kreis seiner Betrachtungen aufzunehmen. Man wird es mir aber nicht verdenken können, wenn ich bei dieser Gelegenheit nochmals auf meine Definition chemischer Individuen hinweise, welche gewiss nicht die mindeste Beachtung gefunden hat, denn anders müsste sich ein Einfluss derselben auf die herkömmlichen Ansichten bemerkbar gemacht haben: „Chemische Individuen sind Phasen, welche in einem Phasensysteme mit wenigstens einer unabhängigen Variation entstanden sind und bei allen mit dem Bestande des Phasensystems verträglichen Variationen merklich konstante Zusammensetzung haben¹⁾“.

Vielleicht wird man jetzt auch mehr geneigt sein, den als Zusatz auf die Definition folgenden und auf Mineralien bezüglichen Passus meiner betreffenden Arbeit zu würdigen: „Von rechtswegen ist jedes chemische Individuum ein Kunstprodukt, ein Präparat“.

In der obigen Definition ist stillschweigend die bekannte Thatsache vorausgesetzt, dass Phasen im allgemeinen eine variable Zusammensetzung haben; die physikalische Homogenität ist durch den Begriff „Phase“ postuliert; es ist gesagt, dass Variationen des Phasensystems möglich sein müssen, bevor entschieden werden kann, ob ein Stoff ein chemisches Individuum ist oder nicht; und schliesslich ist das Merkmal angegeben, durch welches Phasen schlechtweg von chemischen Individuen

¹⁾ Diese Zeitschr. 24, 648.

unterschieden werden können: Die merkliche Konstanz der Zusammensetzung trotz Variation der verfügbaren Unabhängigen.

Man wird vielleicht, wenn man diese meine Definition einer strengen Diskussion unterwirft, noch finden, dass sie einer Verbesserung fähig und bedürftig ist. Vor der Hand scheint sie mir die einzige zu sein, welche überhaupt in Diskussion gezogen werden kann; aber wenn sie die Probe nicht bestehen sollte, dann wäre nur der Nachweis gebracht, dass wir Chemiker alle zusammen noch nicht einmal das wissen, was auf der ersten Seite eines jeden chemischen Lehrbuchs klar und deutlich stehen sollte, nämlich die Antwort auf die fundamentale Frage: Was nennen wir ein chemisches Individuum?

Kladno, am 9. Dezember 1898.
