

Dies giebt dann sofort

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

wie es die transformierte Phasenregel verlangt.

Jede qualitative Analyse noch unbekannter Körper bewegt sich in dem hier ausgeführten Ideenkreise. Somit ist die Gibbssche Phasenregel im wesentlichen durchaus nicht neu, und sie kann in der transformierten Gestalt auf rein induktivem Wege abgeleitet werden; in ihrer Gibbsschen Form umfasst sie allerdings auch abhängige Variationen der physikalischen Parameter und abhängige Variationen des Gewichtsverhältnisses der Bestandteile und ist daher allgemeiner. Allein die letzterwähnten Variationen sind kaum jemals realisiert worden, denn dazu wäre z. B. ein überaus sorgfältiges Titrieren des Phasensystems nur zu dem Zwecke erforderlich, damit eine Phase nicht ihre Existenzbedingungen einbüsse. Der Einfluss der physikalischen Parameter wäre aber sicher auch richtig formuliert worden, wenn ihn die Chemie nicht absichtlich ignoriert hätte.

In der Anzahl der Bestandteile, welche in der Gibbsschen Phasentheorie in die Rechnung eingeführt werden, ist also eigentlich schon die Phasenregel enthalten. Aus obigen Darlegungen ergibt sich auch deutlich, dass diese Anzahl bestimmt werden kann, ohne dass eine Kenntnis der Bestandteile selbst vorausgehen würde: die Natur derselben bleibt zunächst noch unbekannt.

VI. Wir können nun die mehrfach besprochenen Eigentümlichkeiten der chemischen Forschungsweise, von welcher wohl mit Recht gesagt wurde, dass sie mehr empfunden als klar durchblickt werden, etwas näher bezeichnen. Sie liegen, wenigstens bei analytischen Arbeiten, in der willkürlichen Variation der physikalischen Parameter Druck und Temperatur, sowie in der willkürlichen Variation der Mischungsverhältnisse jener Körper, aus welchen das Phasensystem dargestellt wurde; letztere Variationen sind natürlich nicht mit der Variation der Mischungsverhältnisse aller chemischen Bestandteile identisch, da wir ja zunächst noch mit Rohstoffen arbeiten. Man kann wohl sagen, die chemische Methode des Studiums von Phasensystemen bestehe darin, alle Umstände, welche von unserer Willkür abhängig sind, wirklich zu variieren und nur jene Resultate zu beobachten, welche von diesen Variationen (also von unserer Willkür selbst) unabhängig sind. Daher darf ein chemisches Rezept nie die mathematisch genaue Einhaltung einer bestimmten Temperatur oder bestimmter Gewichtsverhältnisse vorschreiben; die Produkte derartiger Rezepte mögen auf vielen Gebieten des prak-

tischen Lebens, z. B. der Medizin, nützlich sein, haben aber nicht den geringsten chemischen Wert. Die in diesen chemischen Forderungen dokumentierte Objektivität des Chemikers den Naturerscheinungen gegenüber kann wohl auch den impulsiven Widerspruch erklären, welchen meine Ansichten über die Quelle der stöchiometrischen Beziehungen in jedem Leser wecken dürften.

Das nächste Resultat dieser Forschungsweise ist die Bestimmung der Anzahl der Bestandteile. Sie ist offenbar die Maximalanzahl koexistenzfähiger Phasen, wenn nur noch die physikalischen Parameter variiert werden, wie sich ergibt, wenn man in der Phasenregel  $v = n + 2 - r$  die Anzahl der Unabhängigen  $v$  gleich 2 setzt. Durch eine Reihe von Operationen kann man aus Stoffen, welche sich sonst vielleicht zu einer homogenen Masse vereinigen, eine grössere Anzahl von Phasen erhalten; aber diese Anzahl hat eine obere Grenze, deren Kenntnis an und für sich ein hohes Interesse beansprucht, da sie gleichzeitig ein Mass für die Anzahl Dimensionen stofflicher Veränderlichkeit eines Phasensystems abgibt.

Im Gegensatz zu der älteren analytisch-präparativen Richtung der „reinen“ Chemie stellt die moderne physikalisch-chemische Richtung einen Schritt zur Untersuchung solcher Phasensysteme dar, welche nur unter Einhaltung engerer Bedingungen existenzfähig sind, und welche früher unbeachtet blieben.

Die ältere chemische Richtung verdankt also ihr Bestehen einer weisen Beschränkung der Forscher in ihrer selbstgewählten Aufgabe. Sie zielt auf die Erkenntnis des Beständigsten im Wechsel der Erscheinungen.

Durch Feststellung der Anzahl Bestandteile eines Phasensystems betrachtet jedoch der Chemiker seine Aufgabe noch nicht als erledigt.

Variiert er die physikalischen Parameter oder die Gewichtsverhältnisse der Rohstoffe, so ändert sich im allgemeinen auch die Beschaffenheit aller Phasen. Hatte das Phasensystem als Ganzes  $n$  Bestandteile von bisher unbekannter Beschaffenheit, so hat im allgemeinen auch jede einzelne Phase  $n$  Dimensionen stofflicher Veränderlichkeit. Diese Änderungen sind viel zu mannigfach, als dass sie in dem betrachteten Studium der Untersuchung durchblickt werden könnten; sie werden daher notgedrungen ignoriert, und es werden alle möglichen Variationen der Umstände mit oft bewunderungswürdiger Geduld und Ausdauer fortgesetzt, bis es gelingt, ein Phasensystem darzustellen, in welchem wenigstens einer Phase wenigstens eine Dimension stofflicher Veränderlichkeit abgeht. Die Möglichkeit solcher

Phasensysteme ist natürlich dem Spiele ihrer Naturkräfte zu verdanken; ihre Zusammenfassung in ein besonderes Gebiet des Wissens ist menschliches Werk.

Man könnte sich zur Ansicht verleitet fühlen, dass die Thatsache der gesagten Möglichkeit schon dadurch gegeben sei, dass ja in jedem der ursprünglichen  $N$  Körper, aus welchen ein Phasensystem gebildet wird, wenigstens ein besonderer Bestandteil angenommen werden müsse. Allein diese Bestandteile dürfen mit chemischen Bestandteilen im modernen Sinne durchaus nicht verwechselt werden; Stoffe, die wir gegenwärtig als „starke“ und „verdünnte“ Schwefelsäure bezeichnen, genügen schon, um als verschiedene Bestandteile zu gelten; es ist eben bei Feststellung der Anzahl Bestandteile die Wahl derselben im hohen Grade willkürlich (wie dies auch, allerdings von einem anderen Gesichtspunkte aus, von Gibbs betont wird<sup>1)</sup>), nur macht sich die Freiheit der Wahl dem Chemiker als Ungewissheit unangenehm bemerkbar.

Variiert nun die Zusammensetzung einzelner Phasen z. B. mit dem Gehalt des Phasensystems an einzelnen Bestandteilen, so setzt der Chemiker jene Variation in positiver oder negativer Richtung so lange fort, bis die Phase ungeändert bleibt.

Irgend ein Mineral wird mit Wasser behandelt, wobei das Wasser seine Farbe, seinen Geschmack oder sonst eine Eigenschaft ändert: dann bringt der Chemiker immer neue und neue Quantitäten Wasser auf das Mineral, bis entweder alles gelöst wird oder ein unveränderlicher Rückstand zurückbleibt. Ein riechender Körper wird so lange an der Luft gelassen oder gar erwärmt, bis der Geruch verschwindet. Setzt man zu Quellwasser eine klare Auflösung von Kalk im Wasser, so bildet sich ein Niederschlag: somit setzt der Chemiker so lange Kalkwasser zu, bis ein Niederschlag nicht mehr gebildet wird. Ein ähnlicher Vorgang findet beim Kochen des Quellwassers statt: daher kocht es der Chemiker so lange, bis es keinen Niederschlag abscheidet. Erhitzt man Zinnfolie an der Luft, so bildet sich Zinnasche, und das Luftvolumen vermindert sich; folglich erhitzt der Chemiker entweder so lange Zinn an der Luft, bis das Zinn so vollständig verändert wird, als es auf diesem Wege möglich ist, oder aber er behandelt ein begrenztes Luftvolumen mit so viel Zinnfolie so lange und bei so hoch gesteigerter Temperatur, bis die gasförmige Phase sich nicht mehr weiter stofflich verändert.

<sup>1)</sup> Thermodynamische Studien von J. W. Gibbs, übersetzt von W. Ostwald. S. 76 und 110—111.

Es ist nun klar, dass ähnliche Prozesse sich auch selbstthätig in der Natur abspielen, und daher ist es kein Wunder, dass in der Natur auch Stoffe von konstanter Zusammensetzung vorkommen. Zugleich erhellt aber auch, dass man es hier häufig mit Verdünnungen gewisser Bestandteile ins unendliche zu thun hat. Das Auftreten unendlicher Grössen bei der thermodynamischen Verfolgung dieser Prozesse könnte also ebenso wenig Befremden erregen, als etwa die unendliche Entfernung des Schnittpunktes zweier parallelen Geraden in der Geometrie.

Mit diesen Ausführungen scheint mir die Frage nach den Eigentümlichkeiten der chemischen Methode des Studiums von Phasensystemen erledigt zu sein.

Es ist durch Beobachtung festgestellt worden, dass die Variationen in den Eigenschaften der Phasen eines bestimmten Phasensystems nur eine begrenzte Anzahl von Dimensionen aufweisen, und diese Beobachtung führte zur Unterscheidung physikalischer Änderungen von stofflichen. Als gewohnter Ausdruck derselben erscheint die Angabe der Anzahl Bestandteile. Allein später wurde auch bemerkt, dass einzelne Phasen eine geringere Anzahl Dimensionen stofflicher Veränderlichkeit haben können als das Phasensystem, welchem sie angehören; diese Wahrnehmung liefert die Basis der chemischen Trennungsmethoden, und ihr theoretischer Ausdruck ist der Satz, dass die Bestandteile der Phasen ineinander nicht umwandelbar seien. Es ist ja klar, dass alle Körper gleichviel Dimensionen stofflicher Veränderlichkeit besitzen müssten, wenn jeder Bestandteil in jeden anderen umwandelbar wäre.

Diese Wahrnehmungen machte sich das Phasenstudium zur Richtschnur; es wurde aus Gründen der Zweckmässigkeit (weil auf diese Weise eben die einfachsten und übersichtlichsten Verhältnisse geschaffen werden) zur Regel, alle möglichen Variationen eines Phasensystems so weit zu treiben, dass die schliesslich erhaltenen Phasen als einheitliche Körper, als Stoffe mit einer einzigen Dimension stofflicher Veränderlichkeit erscheinen. Damit wird nicht ausgeschlossen, dass diese Körper selbst noch zerlegbar seien, aber sie müssen aus dem bestimmten, präparierten Phasensystem mit einer konstanten, von den möglichen Variationen des Systems unabhängigen Zusammensetzung hervorgehen. Diese Einheitlichkeit der Phasen ist das Ziel, die ausdauernd fortgesetzte Variation der verfügbaren Parameter das charakteristische Mittel zur Erreichung desselben. Durch seine Anwendung wird die allgemeine Phasenlehre zur speziellen Phasenlehre, zur Chemie.

VII. Wir wollen nun zusehen, wie sich die Gibbssche Phasentheorie zu diesen Ausführungen verhält. Gibbs nimmt die Zustands-

gleichungen der  $r$  Phasen eines Systems als bekannt und gegeben an. Diese Voraussetzung ist nun in der Praxis des Chemikers sicher nicht erfüllt, denn es müssten früher alle möglichen Variationen der Phasen bezüglich ihrer Zusammensetzung durchgeführt sein, um die Zustandsgleichung empirisch feststellen zu können; dazu wäre die Kenntnis der Anzahl Bestandteile und wenigstens eine Annahme über deren Beschaffenheit nötig, während selbst die Anzahl der Bestandteile noch ihrer Feststellung harret.

Setzt man aber mit Gibbs die Zustandsgleichungen der Phasen als bekannt und gegeben voraus, so kann man aus ihnen alle erforderlichen Gleichungen zur Bestimmung der Zusammensetzung aller vorhandenen Phasen unter gegebenen Bedingungen ableiten. Willkürlich bleibt dabei die Wahl der  $v$  Unabhängigen, und aus diesen können alle übrigen Werte bestimmt werden. Die eben erwähnten Gleichungen für die Zusammensetzung der Phasen sind je nach der Beschaffenheit der vorausgesetzten Zustandsgleichungen aller möglichen Formen fähig, und es ist nicht ausgeschlossen, dass sie eine überaus einfache Gestalt annehmen; es kann beispielsweise eine von den Phasen wenigstens in Bezug auf einen Bestandteil unveränderlich sein, oder zwei oder mehrere Bestandteile stehen trotz Variation der Unabhängigen in konstantem Verhältnis.

Dass nun dieser theoretisch zulässige Fall sehr häufig vorkommt, ist Erfahrungssache, an welcher die Präparierkunst des Chemikers natürlich keinen Anteil hat. Allein der Forscher nützt sie aus, indem er solche Fälle aufsucht und zum Gegenstande einer besonderen Wissenschaft, der Chemie, macht.

Doch ebenso wie in der Gibbsschen Phasentheorie aus den Zustandsgleichungen der Phasen Formeln für die Zusammensetzung der Phasen ableitbar sind, so müssen umgekehrt aus den empirischen Formeln für die Zusammensetzung ~~hier~~ Zustandsgleichungen der Phasen gefunden werden können. Ich halte diesen Schluss für das wichtigste und fruchtbarste Resultat meiner Ansichten; reichen auch meine Kräfte nicht aus, um das (wesentlich mathematische) Problem selbst zu bewältigen, so bietet sich hier doch für Begabtere ein reiches Feld zur erfolgreichen Thätigkeit. Man hat längst wahrgenommen, dass die Zustandsgleichungen chemischer Individuen eine formelle Ähnlichkeit besitzen; man ist bei Gasen und Flüssigkeiten dahin gekommen, durch eine einzige Gleichung (nur mit von Fall zu Fall verschiedenen Konstanten) das ganze Verhalten unter verschiedenen physikalischen Umständen zu beschreiben, und hat sogar vermutet, dass eine einzige

H Beziehung  
mit der

solche Gleichung für alle chemischen Verbindungen gilt. Die Gesetze der korrespondierenden Zustände, die vielen Regelmässigkeiten in den physikalischen Eigenschaften analoger, besonders organischer Verbindungen, ja selbst die grandiosen Gesetze der Atomgewichtsperioden erscheinen damit in den Bereich des Erklärbaren gerückt.

VIII. Der Weg, auf welchem ich diese Ideen zunächst nutzbar zu machen suchte, sei im folgenden kurz angedeutet, da er immerhin ein interessantes Resultat ergeben hat, wenn ich auch von seiner weiteren Verfolgung absehen musste; einem geübten Mathematiker dürfte er nicht so ganz ungangbar erscheinen wie mir. Wir wählen ein ganz einfaches Beispiel: Ein flüchtiger, einheitlicher Körper stehe in Berührung mit seinem Dampf. Dabei unterliegt bekanntlich die Dampfspannung einem Gesetze, welches mit Beibehaltung der Gibbsschen Bezeichnung durch folgende Formel<sup>1)</sup>

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\eta' - \eta''}{v' - v''}$$

gegeben ist.

Nun ist bei allen präparativen Arbeiten des Chemikers der Druck unabhängig von der Temperatur, weil der Chemiker beide Parameter in der Hand hat, und sie beide frei verändern will. Daher ist in dem speziellen Falle, welcher allein den Chemiker interessiert,

$$\frac{dp}{dt} = 0,$$

woraus entweder  $\eta' = \eta''$  oder  $v' - v'' = \infty$  folgt. Im ersten Falle sind beide Phasen identisch, im zweiten ist das spezifische Volumen des Körpers in einem der beiden Zustände unendlich gross, d. h. der Stoff ist nicht flüchtig.

In ganz ähnlicher Weise kann man ein Phasensystem mit zwei Bestandteilen in zwei Phasen annehmen und wird nach Gibbs feststellen können, wie sich die Zusammensetzung der Phasen z. B. mit der Temperatur ändert. Man erhält wieder einen analogen Ausdruck für z. B.  $dm/dt$  in Form eines Bruches. Im Zähler erscheint eine Determinante mit Grössen z. B.  $\left( \frac{\partial \mu_1''}{\partial t} - \frac{\partial \mu_1'}{\partial t} \right)$  und  $\left( \frac{\partial \mu_1''}{\partial m_2} + \frac{\partial \mu_1'}{\partial m_2} \right)$ , im Nenner erscheinen nur Grössen von der letzteren Form. Soll dann  $dm/dt$  null sein, so muss wieder entweder der Zähler null oder der Nenner unendlich sein.

Die erstere Lösung giebt die Folgerung, dass eine Überführung der Bestandteile aus einer Phase in die andere ohne Entropieänderung

<sup>1)</sup> Thermodynamische Studien, S. 117, Gleichung (13)

erfolgen müsse, und ist in der Thermodynamik wohl bekannt. Die zweite hat dagegen bisher keine Beachtung gefunden und besagt, dass das Potential eines Bestandteiles durch unendlich kleine Änderungen der Zusammensetzung um endliche Werte wachse, ähnlich wie etwa die Spannung eines absolut starren Körpers zu unendlichen Werten ansteigen würde, wenn man eine endliche Volumenverminderung desselben erzwingen wollte.

Man kann hier an die bloss „möglichen“ Bestandteile nach Gibbs denken, welche aus der Phase nicht abscheidbar sind, wohl aber von ihr aufgenommen werden können; indessen könnte man auch auf „unmögliche“ Bestandteile kommen, auf Stoffe, welche von der Phase unter keiner Bedingung aufgenommen werden. Auf jeden Fall handelt es sich hier um die gegenseitige Unlöslichkeit der Phasen, bezw. ihrer Bestandteile, und ist damit sicher auch ein richtiger Fingerzeig gewonnen: es ist doch gewiss unzweifelhaft, dass die chemischen Trennungsmethoden der Bestandteile auf der Ausnützung der Flüchtigkeit und absoluten Nichtflüchtigkeit, Löslichkeit und vollkommenen Unlöslichkeit beruhen.

Da diese Gegensätze nie so exakt auftreten dürften, als dies die Analyse voraussetzt, so wird damit auch der Zweifel angeregt, ob die auf Voraussetzung derselben basierten Sätze auch ganz exakte Geltung haben. Man könnte fragen, ob nicht die Transmutation der Elemente in sehr geringem Masse möglich sei, oder ob die stöchiometrischen Gesetze nicht vielleicht doch mit einem, wenn auch sehr geringen Fehler behaftet sein müssten. Solche Fragen sind aber derzeit gewiss noch nicht reif zur Diskussion.

Es ist überhaupt nicht notwendig, zum Behufe der Ableitung der stöchiometrischen Gesetze die Frage nach den thermodynamischen Vorbedingungen der konstanten Zusammensetzung zu behandeln, sondern es genügt, diese Konstanz als gegebene Thatsache in die Rechnung einzuführen, nur muss zugestanden werden, dass mit ihr die Abhängigkeit der Zustandsgleichungen der chemischen Präparate verknüpft ist. Diese Prämisse scheint mir aber oben genügend begründet worden zu sein.

IX. Die seit Proust als wesentliches Merkmal chemischer Verbindungen anerkannte Konstanz der Zusammensetzung wird von uns also dem Entwicklungsgange der Chemie entsprechend einfach als gegebene Thatsache in die Definition einer chemischen Verbindung aufgenommen; wäre die Chemie Phasenlehre im allgemeineren, Berthollet'schen Sinne geblieben, so würde allerdings dieses Merkmal entfallen,

aber die ganze Chemie hätte auch eine von der gegenwärtigen total verschiedene Gestalt angenommen. Alle weiteren Eigenschaften der chemischen Präparate (Elemente und Verbindungen) sind, so weit sie den Phasen im allgemeinen nicht zukommen, aus den thermodynamischen Vorbedingungen jener Konstanz der Zusammensetzung abzuleiten, und dabei können auch Elemente als Phasen mit konstanter Zusammensetzung (natürlich mit einem einzigen Bestandteil) gelten.

Wir gehen also von den allgemeinen Phasengesetzen aus und spezialisieren den Fall, indem wir Schritt für Schritt die spezifisch chemischen Voraussetzungen anführen. Es liegt in der Natur dieses Vorganges, dass wir dabei nur solche Verbindungen betrachten werden, welche gemeinsam dargestellt werden können und somit sicher im thermodynamischen Gleichgewichte stehen; es können ja nur solche Stoffe präparative Beziehungen aufweisen. Es werden damit zunächst jene noch rätselhaften Fälle aus der Betrachtung ausgeschieden, welche von Duhem als „faux équilibres“ bezeichnet werden.

Wir nehmen ein Phasensystem mit  $n$  Bestandteilen und  $r$  Phasen an, so dass wir über  $v = n + 2 - r$  Unabhängige verfügen. Es wird dann die Zusammensetzung jeder Phase im allgemeinen variabel, und zwar eine Funktion der  $v$  Unabhängigen sein; indessen steht es uns frei, die Variationen der Unabhängigen absichtlich so zu führen, dass noch eine oder (je nach der Anzahl der Unabhängigen) mehrere willkürliche Zusatzbedingungen erfüllt werden. Eine solche Bedingung wäre z. B., dass eine von den Phasen im Verlaufe der Variationen stets einen gleichen Gehalt an einem bestimmten Bestandteile beibehalten soll. Durch jede solche Zusatzbedingung, welche willkürlich zu den natürlichen Bedingungen des Systems hinzugefügt wird, wird freilich die Zahl der unabhängig Variablen künstlich um eine vermindert, und da wir nur  $v$  Unabhängige haben, dürfen höchstens  $v$  Zusatzbedingungen willkürlich gestellt werden.

Es wird indessen unserem Problem besser entsprechen, wenn wir die Zusatzbedingungen so formulieren, dass der Gehalt einer Phase an zwei Bestandteilen in konstantem Gewichtsverhältnis stehen soll; wäre also verlangt, dass eine Phase  $K$  Bestandteile in konstantem Verhältnis enthalte, so ist diese Bedingung  $K - 1$  Bedingungsgleichungen gleichzuhalten.

Wir nehmen im ganzen  $h$  solche Bedingungen als gestellt an, wo  $h \leq v$ , so dass wir noch über  $V = v - h > 0$  Unabhängige verfügen.

Ist  $V = 0$ , so wird es ein einziges System von Werten der ursprünglich unabhängigen  $v$  Parameter geben, bei welchen unseren  $h = v$  will-



wollen, und der Chemiker bei analytisch-präparativen Arbeiten Druck und Temperatur willkürlich variiert. In diesem Falle reduzieren wir unsere Gleichungen auf die Form

$$\pi' = \mu_1 m_1' + \mu_2 m_2' + \dots + \mu_h m_h'$$

$$\pi'' = \mu_1 m_1'' + \mu_2 m_2'' + \dots + \mu_h m_h''$$

$$\pi^h = \mu_1 m_1^h + \mu_2 m_2^h + \dots + \mu_h m_h^h$$

und finden dann irgend eine von den zu bestimmenden Grössen  $\mu$ , indem wir die Determinante

$$\Delta = \begin{vmatrix} m_1' & m_2' & \dots & m_h' \\ m_1'' & m_2'' & \dots & m_h'' \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_1^h & m_2^h & \dots & m_h^h \end{vmatrix}$$

bilden und sie zum Nenner eines Bruches machen, dessen Zähler ebenfalls eine Determinante ist; letztere wird erhalten, wenn man in die obige Determinante für irgend eine Kolonne die gleichnamigen Grössen  $\pi$  setzt. Substituiert man auf diese Weise z. B. für die Kolonne  $m_2' m_2'' m_2''' \dots m_2^h$  die Grössen  $\pi' \pi'' \dots \pi^h$ , so liefert der Bruch den Wert von  $\mu_2$ .

Es darf indessen bemerkt werden, dass dieser Ausdruck noch einer wesentlichen Vereinfachung fähig ist. Man darf alle Glieder einer Kolonne (oder Zeile) der Determinante durch eine willkürliche Grösse dividieren und diese als Faktor vor die Determinante setzen. Thut man das Gleiche im Zähler und Nenner, so fallen diese Faktoren ausser Betracht. Auf diese Weise sind wir in der Lage, in jeder Zeile und jeder Kolonne eine Grösse  $m$  durch die Einheit zu ersetzen, natürlich mit Ausnahme der letzten. Es können also im ganzen  $2h - 1$  Gehalte in der Determinante durch Einheiten ersetzt werden. Um indessen die Wahl der Einheiten den einzelnen konkreten Fällen anpassen zu können, wollen wir vor der Hand von dieser Vereinfachung noch keinen Gebrauch machen.

X. Wir gehen nun von diesem allgemeinen, nur durch willkürliche Bedingungen eingeengten Falle über zu einem spezifisch chemischen Phasensystem, wo an Stelle der  $h$  willkürlichen Forderungen empirische Bedingungsgleichungen treten.

Dem entsprechend sind auch die „Bestandteile“ ihrer Qualität nach weit enger bestimmt als im allgemeinen, wo nach Gibbs bloss „die Werte der Differentiale  $dm_1 dm_2 \dots dm_n$  unabhängig sind und

jede mögliche Änderung in der Zusammensetzung der homogenen Masse zum Ausdruck bringen. . . . Sind die erwähnten Bedingungen erfüllt, so kann die Wahl der Stoffe, welche als die Bestandteile der zu betrachtenden Masse anzusehen sind, ganz nach Bequemlichkeit und unabhängig von allen Theorien betreffs der inneren Beschaffenheit der Masse erfolgen<sup>1)</sup>.

Es hat ja schon Gibbs einen Fall vorgesehen, in welchem die Wahl der Bestandteile, welche dem Chemiker zur Qual wird, nicht mehr willkürlich erfolgen darf. Er sagt<sup>2)</sup>: „Betrachten wir aber das Gleichgewicht verdünnter Schwefelsäure mit dem Dampfe, welchen sie entwickelt, so werden wir nur zwei Bestandteile in der flüssigen Masse anzunehmen haben, nämlich Schwefelsäure (wasserfrei oder in irgend einem Wässerungszustande) und (das übrige) Wasser. Wenn wir aber Schwefelsäure im Zustande höchster Konzentration in Berührung mit einem Stoffe betrachten, welcher der Säure Wasser abgeben kann, so muss bemerkt werden, dass die Bedingung der Unabhängigkeit der Differentiale notwendig macht, die Schwefelsäure im Zustande höchster Konzentration als einen der Bestandteile zu betrachten.“

Dieses Beispiel darf als Typus jener Fälle gelten, welche der Chemiker absichtlich aufsucht, um die „Bestandteile“ von den experimentellen Ergebnissen vorgeschrieben zu erhalten. Ein Stoff, der aus einer Phase nicht mehr abgeschieden werden kann, kann nicht als ihr Bestandteil gelten. So wenig willkürlich nun die „Bestandteile“ des Chemikers sind, so wenig sind nun aber auch die Zustandsgleichungen der aus ihnen gebildeten Verbindungen voneinander unabhängig.

Übergehen wir also von dem allgemeinen Falle zum speziell chemischen, so werden einerseits die  $h$  Bedingungsgleichungen, welche bisher willkürlich waren, zu experimentell festzustellenden Beziehungen in den Gewichtsverhältnissen der Bestandteile, andererseits entfällt aber die Voraussetzung, dass die  $r$  Zustandsgleichungen voneinander unabhängig sind. Somit fehlt uns mindestens eine Gleichung zur Bestimmung der  $h$  Potentiale, und jeder Versuch zur Berechnung derselben führt auf die unbestimmte Form  $0/0$ . Unsere Zähler- und Nennerdeterminanten sind also gleich null. Betrachten wir zunächst die Nennerdeterminante

$$\Delta = \begin{vmatrix} m_1' & m_2' & \dots & m_h' \\ m_1'' & m_2'' & \dots & m_h'' \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_1^h & m_2^h & \dots & m_h^h \end{vmatrix} = 0,$$

<sup>1)</sup> Thermodynam. Studien, S. 76; siehe auch S. 110—111.

<sup>2)</sup> l. c. S. 76.

es stellt diese gewiss ein höchst interessantes Gesetz dar. Doch wird es selbstverständlich in dieser Form nicht auf alle chemischen Prozesse anwendbar sein, sondern nur auf Reaktionen, welche bei der Darstellung von chemischen Präparaten in Frage kommen können. Das Gesetz hat ja hier zur Voraussetzung, dass Druck und Temperatur sowie wenigstens das Potential eines Bestandteiles unabhängig veränderlich seien, und ist bloss Ausdruck der Thatsache, dass unter analogen Umständen in einem physikalischen System nicht so viele Unabhängige vorhanden sein könnten.

Es wird auch unsere Null-Determinante noch durchaus nicht die Gewichtsmengen der eigentlichen Bestandteile der chemischen Verbindungen enthalten müssen; man wird ja im allgemeinen Falle, um die Bestandteile  $a$  und  $b$  in einer Phase im konstanten Gewichtsverhältnis zu erhalten, die Menge eines Bestandteiles  $c$  entsprechend regulieren können, und dann haben wir  $m_c$  in der Determinante, nicht aber  $m_a$  und  $m_b$ .

Aber auch dann, wenn wir gerade die Bestandteile der chemischen Verbindungen in den Ausdruck bringen (was uns ja frei steht), so wird die Determinante auch noch Gewichtsmengen von Bestandteilen aufweisen können, welche mit den  $V$  definitiven Unabhängigen variabel sind, und daher an der Konstanz der Zusammensetzung nicht teilnehmen.

Hier stellt sich nun die Erwägung ein, dass in einem zur Darstellung einer Verbindung geeigneten Phasensystem die nicht chemisch gebundenen Stoffe entfernt werden dürfen, ohne dass die Konstanz der Zusammensetzung der Präparate beeinträchtigt wird.

Es müssen also unter den Zustandsgleichungen der Phasen so viele Beziehungen existieren, dass alle die chemisch nicht gebundenen Bestandteile (sowie Überschüsse der in Bindung eintretenden) gleich null gesetzt werden dürfen, und trotzdem wenigstens noch Druck und Temperatur sowie ein Potential unabhängig veränderlich bleibt. Dieses veränderliche Potential ist für eine Darstellungsmethode charakteristisch, denn nach der Natur der chemischen Präparationsmethoden wird immer irgend ein Bestandteil im Überschusse sein und allmählich entfernt werden.

Hieraus folgt, dass wir schliesslich eine Determinante erhalten, in welcher nur die „chemisch gebundenen“ Mengen der Bestandteile auftreten, und diese Determinante ist gleich null.

Man kann indessen auch in einer etwas abweichenden Art schliessen. Wir können jeden vorkommenden Gehalt  $m$  a priori in zwei Teile zer-

legen, in einen chemisch gebundenen und einen freien; die Determinante kann dann in eine Summe von Determinanten transformiert werden, und ein Glied dieser Summe enthält ausschliesslich „gebundene“ Mengen. Wie wir später sehen werden, sollte richtiger von den chemisch reagierenden Mengen gesprochen werden; jedenfalls hat diese aus konstanten Werten gebildete Determinante einen konstanten Wert, und daher ist auch die Summe der Determinanten, in welchen variable Mengen vorkommen, konstant.

Diese variablen Mengen können aber auch null sein; daher sind die letzteren Determinanten in einem Grenzfalle einzeln gleich null, und im allgemeinen ist ihre Summe stets null. Aber auch die Determinante, welche bloss die chemisch gebundenen Mengen enthält, ist null.

Wir haben hier offenbar zwei Gesetze gefunden, von welchen eines die Massenverhältnisse der indifferenten Gemengteile und überschüssig vorhandenen Bestandteile des Phasensystems, das andere bloss jene der chemisch gebundenen Mengen derselben betrifft, und wollen dem letzteren unsere Aufmerksamkeit zuwenden. Das Gesetz ist nur auf Fälle anwendbar, in welchen die Anzahl Phasen sich mit der Anzahl der Bestandteile deckt, doch wird es nicht schwer sein, von hier aus auf andere Fälle überzugehen.

Eine gewisse Unsicherheit bleibt noch über den Grad der Unbestimmtheit der Determinante bestehen, denn muss auch wenigstens ein Potential unbestimmt bleiben, so können doch auch mehrere unstimmt sein.

In konkreten Fällen wird aber die Determinante selbst über diesen Punkt Aufschluss geben, denn dann werden auch Subdeterminanten null sein.

Da jedes chemische Präparat wenigstens eine Darstellungsmethode besitzen muss, wird auch wenigstens eine Gleichung  $\Delta = 0$  für dasselbe existieren.

Wäre keines von den Potentialen  $\mu$  unabhängig, so wird in einem analogen physikalischen Fall daneben mindestens noch der Druck abhängig sein, und wir erhalten für den chemischen Fall:

$$\begin{vmatrix} v' & m_1' & m_2' & \dots & m_h' \\ v'' & m_1'' & m_2'' & \dots & m_h'' \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ v^h & m_1^h & m_2^h & \dots & m_h^h \\ v^{(h+1)} & m_1^{(h+1)} & m_2^{(h+1)} & \dots & m_h^{(h+1)} \end{vmatrix} = 0$$

Wird im allgemeinen Fall der Druck statt der Temperatur als unabhängig variabel angesehen, so dürfen an Stelle der Volumina  $v' v'' \dots v^{h+1}$  ebenso gut die Entropien  $\eta' \eta'' \dots \eta^{h+1}$  gesetzt werden, und es kann die Formel auch noch um eine weitere Phase erweitert werden und wird dann sowohl die Entropien  $\eta$  als die Volumina  $v$  aufnehmen können. Sie kann aber auch durch Verminderung der Phasenzahl vereinfacht werden, so dass nicht einmal alle Bestandteile in der Determinante erscheinen. Welche Formel anzuwenden sein wird, zeigt natürlich in speziellen Fällen der Vergleich der Phasenzahl mit der Anzahl Bestandteile.

Es kann hier passend der Unterschied der vorliegenden Theorie von der Gibbsschen, soweit sie chemische Erscheinungen betrifft, hervorgehoben werden.

Um von einem allgemeinen System zu einem chemischen zu gelangen, führt Gibbs  $h$  Bedingungsgleichungen unter den Bestandteilen ein, und erhält als Phasenregel  $v = (n - h) + 2 - r$ . Daher hat er auch „unabhängige Bestandteile“ von den Bestandteilen überhaupt zu unterscheiden. Darnach lässt ein chemisches Phasensystem weniger unabhängige Variationen zu, als ein physikalisches System von gleich viel Bestandteilen, in welchem die Phasen sämtlich variable Zusammensetzung haben.

Hier vergleichen wir dagegen zwei Systeme mit gleich viel wirklich unabhängigen Bestandteilen, in welchen auch gleich viele Phasen konstante Zusammensetzung haben. Für das physikalische System ist

$$v = n + 2 - (h + r),$$

für das chemische setzen wir

$$v = n + 2 - (h + \rho),$$

wo  $\rho$  die Anzahl der unabhängigen Zustandsgleichungen ist. Da  $\rho \geq r$  ist, erscheint die Anzahl der zulässigen Variationen eines chemischen Systems grösser als jene des physikalischen. Die Beziehung  $\rho \geq r$  ist das charakteristische Merkmal der hier vertretenen Ansicht.

Wir wollen nun probeweise einige spezielle Fälle diskutieren. Eine wesentliche Vereinfachung ergibt sich dabei in den Formeln, wenn die koexistierenden Verbindungen nicht alle dieselben Bestandteile enthalten, weil dabei eine Reihe von  $m$  gleich null ist.

XI. Wir denken uns ein Phasensystem mit  $n$  Bestandteilen, welche  $n$  Verbindungen nach dem Schema

$$ab, bc, cd, \dots mn, na$$

liefern. Jede Verbindung enthält also bloss zwei Bestandteile und jeder Bestandteil kommt nur in zwei Verbindungen vor, denn die Bestandteile

treten cyklisch in Kombination. Es kommen also  $2n$  Gehalte in Frage, von welchen  $2n - 1$  gleich eins gesetzt werden dürfen, während sich der letzte aus der Nullsetzung der Determinante ergibt. Die Determinante erhält die Form

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 1 \\ x & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

woraus  $x = 1$  folgt.

Um die Bedeutung dieses Resultates genauer übersehen zu können, wählen wir ein Beispiel, von welchem wir allerdings annehmen müssen, dass es die erforderlichen Bedingungen bezüglich der Anzahl Beziehungen zwischen den Zustandsgleichungen erfüllt.

Wir betrachten die Koexistenz der vier Verbindungen der Körper  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ , nämlich  $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgO} \cdot \text{CO}_2$ , wobei natürlich die Formeln nur die Namen der Stoffe ersetzen, keineswegs aber stöchiometrische Beziehungen ausdrücken sollen. In demselben Sinne benutzen wir auch die Formeln an Stelle der Indices, so dass beispielsweise  $m_{\text{CaO}}^{\text{CaCO}_3}$  die Menge Calciumoxyd in der betrachteten Menge Calciumkarbonat darstellt.

Wir haben dann

$$\begin{aligned} m_{\text{CaO}}^{\text{CaCO}_3} \mu_{\text{CaO}} + m_{\text{CO}_2}^{\text{CaCO}_3} \mu_{\text{CO}_2} + 0 &+ 0 &= \pi^{\text{CaCO}_3} \\ 0 &+ m_{\text{CO}_2}^{\text{MgCO}_3} \mu_{\text{CO}_2} + m_{\text{MgO}}^{\text{MgCO}_3} \mu_{\text{MgO}} + 0 &= \pi^{\text{MgCO}_3} \\ 0 &+ 0 &+ m_{\text{MgO}}^{\text{MgH}_2\text{O}_2} \mu_{\text{MgO}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MgH}_2\text{O}_2} \mu_{\text{H}_2\text{O}} &= \pi^{\text{MgH}_2\text{O}_2} \\ m_{\text{CaO}}^{\text{CaH}_2\text{O}_2} \mu_{\text{CaO}} + 0 &+ 0 &+ m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CaH}_2\text{O}_2} \mu_{\text{H}_2\text{O}} &= \pi^{\text{CaH}_2\text{O}_2} \end{aligned}$$

Nach der Theorie erhalten wir dann für reine chemische Verbindungen

$$\Delta = \begin{vmatrix} m_{\text{CaO}}^{\text{CaCO}_3}, & m_{\text{CO}_2}^{\text{CaCO}_3}, & 0, & 0 \\ 0, & m_{\text{CO}_2}^{\text{MgCO}_3}, & m_{\text{MgO}}^{\text{MgCO}_3}, & 0 \\ 0, & 0, & m_{\text{MgO}}^{\text{MgH}_2\text{O}_2}, & m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MgH}_2\text{O}_2} \\ m_{\text{CaO}}^{\text{CaH}_2\text{O}_2}, & 0, & 0, & m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CaH}_2\text{O}_2} \end{vmatrix} = 0$$

oder

$$m_{\text{CaO}}^{\text{CaCO}_3} \cdot m_{\text{CO}_2}^{\text{MgCO}_3} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CaH}_2\text{O}_2} \cdot m_{\text{MgO}}^{\text{MgH}_2\text{O}_2} = m_{\text{CO}_2}^{\text{CaCO}_3} \cdot m_{\text{CaO}}^{\text{CaH}_2\text{O}_2} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MgH}_2\text{O}_2} \cdot m_{\text{MgO}}^{\text{MgCO}_3}$$

Wir machen nun  $m_{\text{CaO}}^{\text{CaCO}_3} = m_{\text{CaO}}^{\text{CaH}_2\text{O}_2}$ ,