beziehen also die Zusammensetzung der beiden Calciumoxydverbindungen auf die gleiche Menge Kalk, ebenso

$$m^{Ca \mathcal{E} O_3}_{CO_2} = m^{M_{ij} CO_3}_{CO_2} = m^{M_{ij} H_2 O_3}_{M_{ij} O} = m^{M_{ij} H_2 O_2}_{M_{ij} O}$$

und weiter

Wir nehmen also jenes Quantum Magnesiumkarbonat, welches ebensoviel  $CO_2$  enthält, als  $CO_4$  im Calciumkarbonat mit  $m_{CO_2}^{CO_2}$  verbunden ist, und so viel Magnesiumhydroxyd, dass sein Magnesiagehalt gleich ist dem Magnesiagehalt der eben bestimmten Magnesiakarbonatmenge, und erhalten dann einfach

$$m_{H_2O}^{M_2H_2O_2} = m_{H_2O}^{CaH_2O_2},$$

wie es dem Gesetz der einfachen, stöchiometrischen Proportionen entspricht.

XII. Da nun jede chemische Verbindung wenigstens zwei Bestandteile enthält, so muss man wohl schliessen, dass die Zustandsgleichungen gemeinsam darstellbarer chemischer Verbindungen wenigstens so viele Beziehungen untereinander aufweisen müssen, als es für das Gesetz der einfachen Proportionen nötig ist. Es ist aber auch möglich, dass die Anzahl dieser Beziehungen grösser ist, und also ein chemisches Phasensystem von r Verbindungen mit n = r Bestandteilen noch meh r-fach unbestimmt bleibt.

In diesem Falle werden nicht alle, in der Determinante über die Anzahl 2n = 2r auftretenden Gewichtsverhältnisse gleich null zu sein brauchen, und es werden Verbindungen mit mehr als nur zwei Bestandteilen auftreten können. Indessen werden diese überzähligen Grössen m nicht direkt bestimmbar sein.

Allein wegen der grösseren Unbestimmtheit des Problems werden auch mehr als r Phasen koëxistieren können, und man wird, wenn man die Phasen mehrfach zu r Phasen kombiniert, auch mehrere Gleichungen von der Form  $\Delta = 0$  erhalten und hieraus alle die überzähligen Grössen bestimmen können.

Nun sind aber jene Glieder der Determinanten, welche schon als bekannt vorausgesetzt werden können, entweder gleich null, oder sie dürfen durch Einheiten ersetzt werden. Das Schlussresultat für alle noch zu bestimmenden Grössen ist also ein Ausdruck aus lauter ganzen Zahlen, und er muss entweder selbst eine ganze Zahl sein oder ein Quotient ganzer Zahlen: dann muss aber die Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen bei passender Wahl der stofflichen Einheiten durch ganze Zahlen ausdrückbar sein. Diese Folgerung deckt sich offenbar mit dem Gesetze der multiplen Proportionen.

XIII. Wir wollen zunächst noch zu jenen Formeln zurückkehren, welche uns auf einfache Proportionen geführt haben.

Es ist klar, dass der aus der Determinante berechnete Wert x des letzten Bestandteiles nicht negativ sein darf; dies deckt sich aber mit der Forderung, dass bei cyklischer Kombination der Bestandteile n=r eine gerade Zahl sein muss; denn macht man etwa n=3

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

so wird x=-1. In unserem früheren Beispiel wird also mit  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  nicht auch eine Verbindung MgO.CaO zusammen entstehen können. Damit wird aber der oft besprochene, unzweifelhafte, elektrochemische Gegensatz der Bestandteile binärer Verbindungen zum Ausdruck gebracht und auch sein Geltungsbereich genauer, als üblich festgestellt.

Es setzt offenbar die Theorie für die Koëxistenz binärer Verbindungen bei Abwesenheit der freien Bestandteile voraus, dass wenigstens Druck, Temperatur und ein Potential unabhängig variabel seien. Dagegen dürfte jeder Chemiker geneigt sein anzunehmen, die vier Körper in unserem Beispiel  $CaCO_3$ ,  $CaH_2O_2$ ,  $MgCO_3$  und  $MgH_2O_2$  seien geneigt, sich irgendwie umzusetzen, so dass bloss drei Phasen übrig bleiben. Es könnte etwa Calciumkarbonat mit Magnesiumhydroxyd Calciumhydroxyd und Magnesiumkarbonat geben, da ja CaO zum Wasser eine grössere "Affinität" zu haben scheint als MgO.

Dann müsste zur Koëxistenz der vier Phasen ein bestimmter Druck als Funktion der Temperatur eingehalten werden, oder es müssten sich bei willkürlichem Druck die Potentiale der Bestandteile als bestimmte Grössen ergeben. Die Nullsetzung der Determinanten wäre unstatthaft, und die Ableitung der einfachen Proportionen wäre unmöglich. Die Theorie fordert also die freie Veränderlichkeit des Druckes.

Daraufhin wage ich die Voraussage, dass die genannten Körper unter jenen Verhältnissen, unter welchen sie gemeinsam entstehen können, in äquivalenten Mengen solche Volumina besitzen, so dass eine Reaktion derselben ohne Volumänderung verlaufen würde, also

$$V_{caco_3} + V_{Mg} \phi q_s = V_{caH_2O_2} + V_{Mg} co_3$$
  $H H_1O_2$ 

denn nach einem bekannten thermodynamischen Prinzipe würde eine Druckerhöhung jene Reaktion bewirken, welche ein kleineres Volumen der Produkte liefert, hier aber soll der Druck ohne Einfluss sein.

Allerdings ist das Beispiel vielleicht nicht ganz glücklich gewählt,

da besonders Calciumkarbonat bald nach seiner Bildung eine Änderung seines Zustandes, unter Annahme eines anderen (kleineren?) Volumens zu erleiden pflegt. Doch wird es nicht schwer sein zur Prüfung der Theorie in dieser Beziehung einwurfsfreie Beispiele zu finden.

In gleicher Weise lässt sich die Folgerung erschliessen, dass bei konstantem Druck aber variabler Temperatur keine Reaktion der binären Verbindungen erfolgen darf, und dass also eine Reaktion derselben ohne

Wärmetönung verlaufen müsse.

Berücksichtigt man weiter, dass uns noch die Zähler-Determinanten mit den Grössen  $\pi = \varepsilon - t\eta + pv$  zur Verfügung stehen, und führt man in dieselben die bereits gefundenen stöchiometrischen Beziehungen der binären Verbindungen ein, so ergiebt sich leicht

$$\pi' - \pi'' + \pi''' - \pi'''' = 0$$

oder, weil hier a gleich ist der Gibbsschen Funktion 5

$$\zeta - \zeta'' + \zeta''' - \zeta'''' = 0$$

Man kann nun diese Beziehung auch weiter prüsen, indem man den Gleichgewichtsbedingungen noch eine besondere, willkürliche Bedingung hinzufügt, oder das Verhältnis je zweier unbestimmbaren Unbekannten als neue Bekannte einführt. Macht man so  $\mu_2 = x_2$   $\mu_1 = x_3$  and  $\mu_2 = x_4$ , so erhält man z. B.

$$x_{2} = \frac{\begin{vmatrix} (\frac{\zeta}{\mu'} - 1) & 0 & 0 \\ (\frac{\zeta''}{\mu'} - 1) & 1 & 0 \\ (\frac{\zeta''}{\mu'} - 1) & 1 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix}}$$

$$x_{2} = (\frac{\zeta}{\mu'} - 1) \text{ oder } \frac{\mu_{2}}{\mu_{1}} = \frac{\zeta}{\mu_{1}} - 1$$

und analog

$$x_2 = \begin{pmatrix} \zeta & -1 \end{pmatrix} \text{ oder } \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{\zeta}{\mu_1} - \frac{\zeta}{\mu_2} = \frac{\zeta}{\mu_1} + \frac{\zeta}{\mu_2} = \frac{\zeta}{\mu_2} +$$

wie es der allgemeinen Formel 1)

$$\xi = \mu_1 m_1 + \dot{\mu}_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n$$

<sup>1)</sup> Thermodynamische Studien, S. 105, Gleichung 96).

entspricht, indem hier alle m entweder null sind oder als Einheiten genommen werden.

XIV. Um nun die prinzipiell erwiesene Möglichkeit der Ableitung multipler Proportionen aus der Theorie auch etwas näher zu erläutern, möge ein abstrakter Fall vorgeführt werden. Wir gehen wieder von vier Bestandteilen a b c d aus und wollen ihre Verbindungen durch Ordnungsnummern bezeichnen. Für den Fall  $a_1b_1$ ,  $b_2c_2$ ,  $c_3d_3$  und  $a_4d_4$  fanden wir bereits, dass  $a_1 = b_1 = b_2 = c_3 = d_3 = d_4 = 1$  gesetzt werden darf, und dass sich dann  $a_4 = 1$  ergiebt. Wir schreiben also schematisch

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ a_4 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad a_4 = 1.$$

Es sind nun auch Verbindungen  $b_5 d_5$  und  $a_6 c_6$  denkbar, und von diesen nehmen wir an, dass sie mit  $a_4 d_4$  und  $b_2 c_2$  gemeinsam entstehen können und ein System liefern, in welchem neben dem Druck und der Temperatur auch noch wenigstens ein Potential unbestimmt bleibt.

Wir erhalten auf diese Weise, indem wir  $b_5$  und  $a_6$  gleich der Einheit setzen (was offenbar erlaubt ist, weil die Determinante null bleibt, wenn alle Glieder einer Zeile durch  $b_5$  oder  $a_6$  dividiert werden):

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & d_5 \\ 1 & 0 & c_6 & 0 \end{vmatrix} = 0 \text{ und } c_6 \cdot d_5 = 1.$$

Unter analogen Umständen soll auch die Beziehung gelten

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & d_5 \\ 1 & 0 & c_6 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0,$$

d. h. die Verbindungen  $b_5 d_5$  und  $a_6 c_6$  koëxistieren auch mit  $c_8 d_8$  und  $a_1 b_1$ .

$$c_6 = d_5$$
 $c_6.d_5 = 1$ 
 $c_6 = d_5 = 1$ 

Nun existiere auch eine Verbindung  $a_7 c_7 d_7$ , und die möglichen Bildungsprozesse bei Gegenwart der bisher angeführten Stoffe seien durch die Gleichungen

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & c_7 & d_7 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{und} \quad \begin{vmatrix} 1 & c_7 & d_7 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

gegeben; dabei wurde  $a_7 = 1$  gesetzt, wie dies ersichtlicherweise erlaubt ist. Diese Beziehungen geben

 $d_7 = c_7 + 1$  und  $c_7 = 1$ , somit  $d_7 = 2$ .

Würde man also als Bezeichnungen für die als Einheiten der Bestandteile angenommenen Mengen die Zeichen A, B, C und D einführen, so wären die Äquivalentformeln für unsere sieben Verbindungen

AB, BC, CD, AD, BD, AC,  $ACD_2$ .

Es dürfte wohl die hier beispielsweise gegebene Ableitung eines multiplen Äquivalentverhältnisses insofern auf Widerstand stossen, als sie eine ganze Reihe Prämissen bezüglich der Eigenschaften gewisser Phasenkomplexe erfordert.

Indessen scheint mir gerade in dieser Eigentümlichkeit meiner Theorie ein Vorzug derselben zu liegen, denn sie zwingt uns, Verhältnisse zu studieren, um welche sich bisher kaum jemand gekümmert hat. Es giebt vielleicht keine Kombination von ganzzahligen Äquivalenzverhältnissen, welche nicht durch ein Beispiel aus der Chemie belegt werden könnte; da also allen erdenklichen Zahlenverhältnissen die Möglichkeit der Existenz zugesprochen werden muss, sind auch eine Unzahl von Prämissen nötig, um auf ein ganz bestimmtes Verhältnis zu kommen. Es wird gewiss eine dankbare Aufgabe sein, systematisch alle möglichen Fälle dieser Art durchzunehmen, die für sie nötigen Voraussetzungen übersichtlich zu ordnen und womöglich in eine einfache Formel zu bringen. Doch bin ich in dieser Hinsicht noch nicht eben weit gekommen, weil es mir noch an Zeit gemangelt hat. Die versuchsweise Fortsetzung eines schematischen Beispieles wäre aber wohl zwecklos.

Wir wollen noch kurz jener Nulldeterminanten gedenken, welche in den Zählern unserer Brüche stehen, durch welche die Potentiale  $\mu$  ausgedrückt erscheinen.

Nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Dozenten M. Lerch in Prag lautet der allgemeinste Satz über Nulldeterminanten dahrh, dass es Faktoren geben müsse, welche mit den Gliedern je einer Zeile (oder Kolonne) multipliziert die Summe Null geben. Wäre beispielsweise

$$\begin{bmatrix} a_1 & b_1 & c_1 & \dots & n_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 & \dots & n_2 \\ \vdots & \vdots & & & & \\ a_n & b_n & c_n & \dots & n_n \end{bmatrix} = 0,$$

so giebt es n Faktoren 2, welche den Gleichungen

$$a_1 \lambda_a + b_1 \lambda_b + c_1 \lambda_c + \dots + a_1 \lambda_n = 0 a_2 \lambda_a + b_2 \lambda_b + c_2 \lambda_c + \dots + a_2 \lambda_n = 0$$

$$a_n\lambda_a+b_n\lambda_b+c_n\lambda_c+\ldots n_n\lambda_n=0$$

genügen, oder aber es darf auch gesetzt werden

$$a_{1}\lambda_{1} + a_{2}\lambda_{2} + a_{3}\lambda_{3} + \dots + a_{n}\lambda_{n} = 0$$
  

$$b_{1}\lambda_{1} + b_{2}\lambda_{2} + b_{3}\lambda_{3} + \dots + b_{n}\lambda_{n} = 0$$
  

$$c_{1}\lambda_{1} + c_{2}\lambda_{2} + c_{3}\lambda_{3} + \dots + c_{n}\lambda_{n} = 0$$

$$n_1\lambda_1+n_2\lambda_2+n_3\lambda_3+\cdots+n_n\lambda_n=0$$

Nun haben wir auch Nulldeterminanten, in welchen die Grössen  $\pi$  an Stelle der Gehalte  $a, b \dots n$  stehen; es ist notwendig und hinreichend, dass diese Grössen  $\pi$  ebenfalls der Gleichung

$$\pi_1 \lambda_1 + \pi_2 \lambda_2 + \pi_3 \lambda_3 + \cdots + \pi_n \lambda_n = 0$$

entsprechen.

Wendet man diesen Satz auf das oben herangezogene Beispiel an, wo die Verbindungen

in bestimmten Koëxistenzverhältnissen angenommen wurden, so erhält man die Gleichungen

aus welchen eventuell 4 Unbekannte eliminiert werden können. Es

$$\pi_{4} = \pi_{1} - \pi_{2} + \pi_{3} 
\pi_{6} = \pi_{1} + \pi_{3} - \pi_{5} 
\pi_{7} = \pi_{1} - \pi_{2} + 2\pi_{3} 
\pi_{8} = \frac{-\pi_{2} + \pi_{3} + \pi_{5}}{2}.$$

Es haben indes die obigen Gleichungen noch einen tieferen Sinn. Da in jeder Kolonne der Determinanten derselbe Bestandteil (in verschiedenen Verbindungen) steht, und die Summe der Gehalte je eines Bestandteils bei einer Reaktion algebraisch null sein muss, so stellen die numerischen Koëffizienten der Grössen  $\pi$  die Anzahl der reagierenden Äquivalente dar.

In der vorletzten Zeile finden wir

 $\pi_1 - \pi_2 - 2\pi_4 + \pi_7 = 0,$ 

und dieser Gleichung entspricht die chemische Umsetzungsgleichung  $AB + ACD_2 = BC + 2AD_2$ ,

nur ist diese Reaktion umkehrbar, kann also auch in umgekehrter Richtung gelesen werden; nebstdem ist sie unabhängig von Druck und Temperatur und sogar unabhängig von wenigstens einem Potential der Bestandteile a, b, c oder d.

Analog wird, entsprechend der Gleichung

$$\pi_6 - \pi_7 + 2\pi_8 = 0$$
 $AC + 2D = ACD_2$ .

Es verdient bemerkt zu werden (obwohl es an und für sich klar ist), dass die Grössen 2 ebenfalls durch ganze Zahlen ausdrückbar sein müssen, sobald die Zusammensetzung der Verbindungen durch Aquivalente, d. h. durch besondere Einheiten für jeden Bestandteil ausgedrückt wird.

XV. Die vorstehend betrachtete 2-Gleichung der Null-Determinanten sowie die bemerkte Bedeutung der Faktoren 2 (sie sind die in unseren Reaktionsgleichungen üblicherweise vor das chemische Zeichen gesetzten Zahlen) setzt uns in den Stand, einige weitere stöchiometrische Gesetze leicht und rasch abzuleiten.

Bleiben wir zunächst noch bei jenen chemischen Prozessen, bei welchen wenigstens drei Unabhängige in Betracht kommen, so sieht man leicht, dass wir nicht gezwungen sind allemal Druck und Temperatur zu den Unabhängigen zu zählen. Es können also entweder die Entropien oder die Volumina an Stelle irgend einer Kolonne der Null-Determinante treten, und daher müssen sie selbst auch der 2-Gleichung genügen.

Nun befasst sich die Chemie nicht ausschliesslich mit der Reindarstellung von Präparaten aus den natürlichen Rohstoffen, sondern es werden auch die so gewonnenen Körper selbst in neue und neue Wechselwirkungen gebracht, und es können so Phasensysteme entstehen, in welchen die Anzahl der Unabhängigen kleiner als drei wird.

Wir würden beispielsweise ein solches System erhalten, wenn wir zu den Stoffen  $CaCO_3$ ,  $CaH_2O_2$ ,  $MgCO_3$  und  $MgH_2O_2$  noch CaO oder MgO,  $CO_2$  oder  $H_2O$  (Dampf) als Phase hinzufügen und eine Reaktion derselben mit den Verbindungen in Betracht ziehen. Es können auf diese Weise sogar Systeme mit einer einzigen Unabhängigen gebildet werden, wie CaO,  $CaCO_3$ ,  $CO_2$ . Die zugehörigen Gleichungen wurden schon

früher angeführt, sie sprechen durch Nullsetzung der zugehörigen Determinante jedesmal den Satz aus, dass ein analoges physikalisches System wenigstens eine Unabhängige weniger hätte.

Da bei allen chemischen Arbeiten ausnahmslos die Temperatur unabhängig variiert wird, so müssen die Entropien der reagierenden Massen immer der  $\lambda$ -Gleichung entsprechen, vorausgesetzt, dass die Reaktion umkehrbar ist. Dagegen wird es Reaktionen geben können, bei welchen der Druck abhängig ist und somit die Volumina der  $\lambda$ -Gleichung nicht unterliegen.

Die hierbei aktiven Stoffe entstammen aber notwendig gewissen Darstellungsmethoden, und bei diesen muss die 2-Gleichung auch für die Volumina gelten.

Bei den Darstellungsmethoden können aber (wie überhaupt) die Volumina der reagierenden Mengen sehr verschieden sein, besonders wenn es sich um nicht flüchtige Stoffe einerseits, um Gase andererseits handelt; in erster Annäherung dürfen also die Volumina der nicht flüchtigen Verbindungen gleich null gesetzt werden. Die flüchtigen Stoffe werden als einzelne Phase auftreten und ihr Volumen von der Reaktion unabhängig erscheinen.

Nun wird man sich die beteiligten nicht flüchtigen Stoffe als halb durchlässige Wände verwendet denken dürfen, und so die Gase getrennt und unter verschiedenem Druck stehend erhalten. Hier werden offenbar in die  $\lambda$ -Gleichung der Volumina an Stelle der Volumina die Produkte p'v', p''v'' u. s. w. zu stehen kommen, weil die Summe der Arbeiten null bleiben muss. Da ein Druck unabhängig variabel ist, müssen auch die Produkte pv für konstante Temperatur annähernd konstant sein und in einfachen Zahlenverhältnissen (entsprechend der  $\lambda$ -Gleichung) stehen.

Gehen wir mit diesen Ergebnissen auf Reaktionen über, bei welchen der Druck nicht mehr unabhängig ist, so werden die beteiligten Gase bezüglich der Produkte pv abermals in einfachen Zahlenverhältnissen beteiligt erscheinen. Nur werden diese Zahlenverhältnisse nicht mehr mit der  $\lambda$ -Gleichung der Bestandteile der zugehörigen Reaktion identisch sein müssen, weil ja früher eine ganze Reihe von  $\lambda$ -Gliedern (entsprechend den nicht flüchtigen Stoffen) ausgefallen ist.

Nun kommt unseren λ-Faktoren selbst ein verschiedener Zahlenwert je nach den gewählten Masseneinheiten der reagierenden Bestandteile (je nach den Äquivalenten) zu, und man wird immer in der Lage sein, die Äquivalente so zu wählen, dass die λ-Faktoren der Druckvolumina mit jenen der Bestandteile sich entweder decken oder doch zu ihnen wenigstens in einfachen Zahlenverhältnissen stehen. Die so bevorzugten

Äquivalentverhältnisse spielen als Atom- und Molekulargewichte in der atomistischen Chemie eine besondere Rolle.

Die einfachen numerischen Beziehungen der Druckvolumina kennt die Chemie im Gewande des Satzes von Avogadro. Da bei ihrer Ableitung messbare Volumina (jene der nicht flüßtigen Reagentien) gleich null gesetzt werden, so kann das Gesetz nicht exakte Geltung beanspruchen. Ebenso wenig kann die Formel pv = konst. bei konstanter Temperatur streng richtig sein. Auch die Beziehung pt = konst. ist nur dann exakt, wenn als konstantes Volumen nicht jenes des Gases allein, sondern jenes des ganzen chemischen Systems gesetzt wird, aus welchem das Gas in umkehrbarer Weise darstellbar ist.

Wir können nun noch von einer besonderen Eigenschaft der nicht flüchtigen Stoffe Nutzen ziehen: ihre Entropie ist nämlich vom Drucke so gut wie unabhängig. Ihre umkehrbaren Reaktionen mit mehr als einer Unabhängigen werden also ohne Wärmetönung verlaufen, und es werden (entsprechend den 2-Gleichungen) die Wärmetönungen selbst dann noch in einfachen Zahlenverhältnissen stehen, wenn wir auf Reaktionen übergehen, welche schon aus dem Rahmen unserer Untersuchung fallen, weil sie nicht mehr umkehrbar sind. Anzeichen für solche Beziehungen liegen auch vor und sind von Thomsen mehrfach erwiesen worden; wird man die für diesen Satz erforderlichen Einschränkungen genau beachten, so wird wohl auch seine Übereinstimmung mit den empirischen Daten eine befriedigendere werden als bisher.

Unter der gleichen Einschränkung auf nicht flüchtige Stoffe, also unter der Voraussetzung, dass die Entropie der beteiligten Reagentien nur noch von der Temperatur abhängt, wird man die einfachen  $\lambda$ -Beziehungen auch auf die spezifischen Wärmen übertragen dürfen, und es werden dann auch selbst bei nicht umkehrbaren Reaktionen neben der Beziehung  $\Sigma \lambda \sigma = 0$  die Äquivalente der Bestandteile so gewählt werden können, dass jedem (bevorzugten) Äquivalentgewichte die gleiche spezifische Wärme  $\sigma$  entspricht. Man kennt diese Beziehungen in der Form des Dulong-Petitschen Gesetzes sowie der übrigen wohlbekannten Sätze über die spezifische Wärme und hat die Gleichheit der spezifischen Wärmen zweckmässig bei den letzten Bestandteilen, den Elementen, durch passende Wahl der Äquivalente hergestellt, und so abermals "Atomgewichte" erhalten.

Es liegt an den erforderlichen Prämissen, dass die beiden Anhaltspunkte für die Bevorzugung gewisser Äquivalentgewichte nicht leicht zu Widersprüchen führen können, weil es wenige Stoffe geben wird, welchen auf beiden Wegen beizukommen wäre. Indessen liegen z. B.

Hcht

bei Beryllium entschieden divergente Weisungen vor, deren Aufklärung nach meiner Theorie nicht schwer werden dürfte.

Ein näheres Studium der zwischen den Zustandsgleichungen der Elemente bestehenden Beziehungen wird zweifellos auch die Valenzlehre in ihrer jetzigen oder vielleicht auch einer wesentlich verbesserten Form ergeben müssen. Ich habe bereits in dieser Richtung verlässliche Anhaltspunkte gewonnen, wünsche mich aber mit dem Gegenstande noch eingehender zu beschäftigen.

An Stelle des Druckes können auch andere physikalische Parameter in Betracht gezogen werden, und werden sich dann z. B. die Gesetze der osmotischen Erscheinungen, sowie der Elektrolyse ergeben müssen, doch habe ich mich auch mit diesem Gegenstande noch nicht eingehender betassen können.

XVI. Die hier gegebenen Darlegungen können allerdings noch nicht genügen um die altgewohnte, atomistische Betrachtung der chemischen Prozesse gänzlich entbehrlich zu machen. Indessen ist in dem Satze, dass die Zustandsgleichungen der chemischen Präparate untereinander in gewissen Beziehungen stehen müssen, das Fundament zu einer ganz neuen Auffassung der Chemie gegeben. Sie erscheint bloss als ein Zweig der allgemeinen, Gibbsschen Phasenlehre.

Ich habe trotz der fast allen älteren Chemikern eigenen, geringen mathematischen Schulung aus jenem Satze eine Reihe stöchiometrischer Gesetze ableiten können; in geschickteren Händen wird meine Theorie ihre ältere Schwester gewiss bald weit überflügeln. Schon jetzt kann eine Reihe von Punkten bezeichnet werden, deren Behandlung sich der atomistischen Hypothese völlig entzieht, und ich möchte hier besonders die Volumbeziehungen der festen Reagentien zu den Abweichungen der von ihnen gelieferten Gase vom idealen Gasgesetze pv = RT namhaft machen.

Kladno, am 4. Oktober 1895.

8576 Brien

Mare 1942.

Nontofoti (14. Truma) Licht p. and & W.

Deitschrift f. physikaline Chemia Bet 12 Verley Wich. Engelmann Leiprog 1235 Seite 337- incl 375.

Briske feite Istu W. Gibbs.

000

M

13

Bir. 58

10. Die Genesie der Stöchiometrischen Grundgesetze.

Bibliothek der deutschen techn. Hochschule Brünn. No. 8576.

Zeitschrift f. ph. Chemie Bd.18.

Verlag Wilh. Engelmann, Leipzig 1895.

Seite 337-incl. ### 375

Celá práce sledována pečlivě a činěny poznámky neznámým zájemcem. Prvá strana :obraz W.Gibbse.

Celá práce je ofotografována ( jen negativ). U spisů Prof. Walda je original. ( المرابع المراب

Opis dopisu nalezeném v práci " Jednotnost látky a zákony stoechimetrické " odmítnutém českou Akademií.
Obálka:

Slovutný Pán

pan F. Wald, chemik

na

Kladně.

Milý pane inženýre!

Vaše práce nebyla Akademií přijata na základě vážných namítek věcných, kteréž proti ní uvedl referent.

Jsem panem referentem zplnomocněn, kdyby jste přání vyslovil, ukázati Vám posudek Jeho. Bude Vám to zajisté vítáno ano poučno.

Jsem nucen (?) tu nepříjemnou zprávu Vám

přátelsky oddán

Dr. B. Rayman

V Praze dne 27.dubna 1895. rozpravy

E. Vote S or puje slav J. Horb vyšla četa vislost ky rozmanité zných hn pěkná řa možno K kladní ry vytkl zák živu rostl Časo decká uv společnos chemický O. Šulce V ot dlužno po 1864) che žité části pracovník Šebora, fysikalnin.

F. Jíčin

nglykolu)

u zastu10 č o v é
boratoře
d a souzařaditi
ladu růipíná se
počítati
bteré zá2 1890.)
puje vý-

áce věičených iejstarší redakcí

n místě
a (roku
v důlest řada
eme F.
základě
ırlíka,
věř pro

Konečně budiž zde ještě připomenuto, že i škoiní literatura fysikální byla v této době obohacena novými spisy, z nichž tuto jmenovánu býti zasluhuje Müllerova Fysika pro ústavy učitelské (1881), pak Doubravy-Simonidesa Fysika pro vyšší gymnasia a

neálky (1882.), Lemingrova Fysika pro nižší školy střední (1886.), Pošustovy Základy silozpytu (1891.) a konečně Reiss-Theurerova Fysika pro vyšší třídy škol středních (1894.), takže tu naše ústavy školní mají dostatečný výběr. Dr. F. F. Studnička.

## PRÁCE CHEMICKÁ.

Mimo duchovní stránku soukromou i píli vlastní jest v době moderní úspěch vědecké snahy chemiků poután úzce s výpravou laboratoří. Tam, kde veřejných, státních laboratoří nebylo ani bohatých pracovníků, kteří by soukromé své vědecké dílny sami si byli pořídili, tam propadli i nejbystřejší chemikové, ač zástupci nejrealnější vědy, bohužel záhy pouhému přírodovědeckému filosofování. Náš rozvoj laboratorií chemických záleží na správě ústřední, i jest též částečně úspěch jeho měrný s názory správy té. My do dneska nemáme laboratoří europských.

Do roku 1848. učili chemii ve Vídni Jacquin, jenž při značném obecném vzdělání a povýšených světových názorech nebyl ani pravým chemikem ani experimentatorem: na universitě byl Pleischl (od roku 1821.—1838. v Praze, od r. 1838.—1848. ve Vídni), jenž v přednáškách bavil posluchače své vědecky bezúčelnými experimenty a přednášením básní; na polytechnicum byl Meissner, jenž znamenité bez odporu nadání své použil k tomu, aby názory, které jsou diametralně vzdáleny od principů pravého badání přírodozpytného, šířil mezi žáky svými. Dle Liebena vykládal Meissner o jakémsi aräotikon (fluidu teplo vzbuzujícím), kteréž se zvláštním od Meissnera též vynalezeným kyslíkem sloučeno, dle podmínek buď paprslky světelné, buď elektřinu, buď obyčejný, chemický kyslík vytvořuje. Liebig, jenž tyto poměry ve znamenitém článku »Ueber den Zustand der Chemie in Österreich« trpce zbičoval, měl značný vliv na výchovu prvního skutečného chemika rakouského Schröttera, jenž byl učitelem chemie Jeho císařské Výsosti tehdejšího arciknížete Františka Fosefa našeho císaře a krále. K nám práci chemickou zavedl též žák Liebigův Josef Redtenbacher.

Do doby té nebylo u nás pracovníků, za to četa nadšených, úroveň vzdělání milého národa na poli vědy chemické účinně povznášejících učenců. Snosiv správně, co vybádali pracovníci francouzští, angličtí i němečtí, počal již od roku 1820 psáti o chemii J. Sv. Presl. R. 1828. vydal mineralnou, r. 1835. chemii organickou, sestavil osnovy názvosloví a jazyka vědeckého. Kruhy širší poučoval K. Amerling.

J. Redtenbacher reorganisoval chemické učení pražské pod starým Pleischlem zcela spráchnivělé a shromaždil kolem sebe hojně mladých, nadšených žáků kteří po jeho odchodu do Vídně stali se našimi učiteli. Redtenbacher byl muž ducha neobyčejně bystrého a svobodného, pravý gentleman, jenž talenty mladé uměl hledati, k sobě poutati, podporovatí. Žáky své nejen ku vědě vedl, nýbrž i v životě činně fedroval a jim pomáhal. Redtenbacher byl Němec poctivý, nadšený pro vědu, jíž horlivostí dobrého učitele přivedl hojně adeptů Čechů, Němců, Maďarů i Vlachů rakouských. Z laboratoře jeho vyšli naši: Jos. Lerch (1816.—1892.), B. Quadrát (1821.—1895.) i V. Šafařík, první český učitel chemie na vysokých školách pražských.

Josef Lerch pracoval o těkavých kyselinách másla, kdež stanovil složení kyseliny kapronové (1843.). Od r. 1846. bádal o chemické podstatě kyseliny chelidonové, jejíž konstituci zcela odhalil i souvislosť s pyridinem shledal. Nejlepší jest jeho práce o sloučeninách kyselin karbonylkalia, kterou r. 1853. započal a která téměř po čtyřicíti létech ve všech kusech v Němcích potvrzení došla. Quadrát B. Bořivoj uveřejnil r. 1848 v Časopise českého Musea své »lučebné opyty«, řadu prací analytických. Nejdůležitější jest jeho habilitační spis »Ueber Verbindungen des Platineyans mit Cyanmetallen und über Platinblausäure« (jejž vydal též v jazyku českém).

V. Šafařík, žák Woehlerův, zahájil r. 1868. výklady o chemii, jakožto vědě, na polytechnice české. Vykonav řadu prací o platinokyanidech, o vanadu, sloučeninách organometalických a j. jal se ideje moderní rozvíjeti způsobem eloquentním před žáky svými. Nadšení a touhu poznati výsledky theorii Gerhardta, Wurtze, Kekule-ho, Mendělejeva na místech největšího rozmachu pracovního vzbudil pravý, povolaný mistr v nás, i nemoha v chuďoučké laboratoři své poskytnouti pomoci sám, pobádal k návštěvě zahraničných ústavůdoporučoval i podporoval žáky své. R 1872. zaražen vědecký časopis *Zprávy spolku chemiků českých* redakcí V. Šafaříka, r. 1884. vyšly téhož *Počátkové chemie*.

Dnes provedena organisace úplná veškerých oborů nauky.