

Illinois Steel Company,

SOUTH WORKS

SOUTH CHICAGO, ILL.

WM. A. FIELD,  
GENL. SUPERINTENDENT.

J. F. WILSON, AUDITOR.

July 30<sup>th</sup> 07.

Dear J. Wald,

Prof. James R. Kellogg.

My dear Mr. Wald,

It gladdens me to hear of your  
interest in the matter, and the  
arrangements you have made  
regarding the analysis of the  
iron in the steel. Will you be  
so kind as to let me know the  
results of your analysis, and  
the amount of oxygen present?  
If you can, please let me know  
the amount of oxygen present in  
the steel. I am very interested  
in the matter, and would like  
to know the results of your  
analysis. I am very interested  
in the matter, and would like  
to know the results of your  
analysis. I am very interested  
in the matter, and would like  
to know the results of your  
analysis.

Best regards to your wife and family

Yours truly,  
Wm. A. Field  
Metallurgical Engineer of the Illinois Steel  
Co.

O. v. v. v. 1907

Ing. E. von Maltitz, Illinois Steel Company.

30.? 1907.

Waldsche Methode zur O-Best. im Stahl.

vague and indefinite substitute offered by  
the energy theory.

I am, Dear Sir,

Yours faithfully,

J. W. Mellor

Übersetzung:

Geehrter Herr!

Ich habe Ihre Artikel „über die Grundsätze der Chemie“ in  
den „Ann. d. Naturphil.“ mit großem Vergnügen gelesen. —  
Ich habe jedoch die früheren Jahrgänge der „Zeit. f. phys. Chem.“,  
in welchen Sie Ihre Ansichten genauer entwickelt, nicht bei  
mir. Ich nehme mir daher die Freiheit an Sie schriftlich das  
Ermehren zu richten, mir Separatabzüge hiervon freundlich einzusenden.  
Ich habe versucht durch den Buchhändler mir welche zu verschaffen,  
jedoch ohne Erfolg. — Ich habe für diesen Gegenstand insofern großes  
Interesse, als ich eine Begriffe bei eine Buch für Longmans zu  
schreiben, in welchem ich mich mit dieser Angelegenheit be-  
schäftigen werde. —

Was mich betrifft bin ich geneigt Ihre Ansichten heute zu  
acceptieren, aber ich bin nicht vorbereitet die bestimmten  
Vorstellungen, welche die Atomtheorie uns für die schwankenden  
und unbestimmten Substituierungen der Energietheorie  
gibt, aufzugeben. — Hochachtung J. W. Mellor.

33 B London Road,

Newcastle under Lyme,

Staffordshire. *England*

April 16th 1903.

Dear Sir,

I have read your articles in the "Ann. d. Naturphil." on the Fundamentals of Chemistry with much pleasure. I have not the earlier volumes of the "Zeit. f. phys. Chem," by me in which you develop your views fuller. I therefore take the liberty of writing to ask if you can spare me copies of these as I have tried to get them through my booksellers, but was unsuccessful. I am particularly interested in this subject as I am writing up a book for Longmans in which I think I shall have to deal with this matter.

Personally I am inclined to accept your views at the present time, but I am not prepared to give up the definite concepts which the atomic theory gives us for the

J.W.Mellor , London 16. April 1903.

Překlad.

Geehrter Herr (F.Wald) .

Ich habe Ihre Artikel "Über die Grundsätze der Chemie" in den "Annalen der Naturphilosophie" mit grossem Vergnügen gelesen.- Ich habe jedoch die früheren Jahrgänge der "Zeit.f.phys.Chem.," in welchen Sie Ihre Ansichten genauer entwickeln, nicht bei mir. Ich nehme mir daher die Freiheit an Sie schriftlich das Ersuchen zu richten, mir Separatabzüge hievon freundlich einzusenden. Ich habe versucht durch den Buchhändler mir welche zu verschaffen, jedoch ohne Erfolg.- Ich habe für diesen Gegenstand insoferne grosses Interesse, als ich im Begriffe bin ein Buch für Longmans zu schreiben, in welchem ich mich mit dieser Angelegenheit beschäftigen werde.-

Was mich betrifft bin ich geneigt Ihre Ansichten heute zu acceptieren, aber ich bin nicht vorbereitet die bestimmten Vorstellungen, welche die Atomtheorie uns für die schwankenden und unbestimmten Substituierungen der Energietheorie gibt, aufzugeben.-

Hochachtung

J.W.Mellor.

F. Wald 21. IV. 1903.

J. W. Mellor-ovi.

Kladno, am 21. April 1903

Sehr geehrter Herr, Mellor

Ihrem Wunsche entsprechend sende  
ich Ihnen unter Kreuzband die gewünschten  
Separatabzüge, doch fürchte ich, daß Sie darin  
nicht jene Aufklärungen finden werden,  
welche Sie suchen, diese Arbeiten bringen  
nicht eine genauere Darlegung meiner  
heutigen Ansichten, sondern sie zeigen nur  
den Weg, auf welchem ich zu meinen letzten  
Publicationen in den An. der Naturphilosophie  
gekommen bin. Sie sind daher auch  
durch die letztgenannten vielfach über-  
holt und haben selbst für mich

Kladno, am 21. April 1903

Sehr geehrter Herr, Mellor

Ihrem Wunsche entsprechend sende  
ich Ihnen unter Kreuzband die gewünschten  
Separatabzüge, doch fürchte ich, daß Sie darin  
nicht jene Aufklärungen finden werden,  
welche Sie suchen; diese Arbeiten bringen  
nicht eine genauere Darlegung meiner  
heutigen Ansichten, sondern sie zeigen nur  
den Weg, auf welchem ich zu meinen letzten  
Publicationen in den An. der Naturphilosophie  
gekommen bin. Sie sind daher auch  
durch die letztgenannten vielfach über-  
holt und haben selbst für mich

größtentheils nur noch historisches  
Interesse.

Übrigens ist selbst aus meinen Arbeiten  
in dem Journal zu ersehen, daß ich  
noch nicht an mein Ziel gelangt bin,  
und daß ich daher eine definitive  
Fassung meiner Ansichten werde erst  
in der Zukunft geben können. Doch  
glaube ich sagen zu dürfen, daß ich  
mich meinem Ziele sehr nahe fühle.  
Mit der Energetik haben meine jetzigen  
Auffassungen kaum etwas zu thun.  
Erlauben Sie mir noch zu bemerken, daß  
ich den Doctorbitel nicht führe. —  
Ich begreife vollständig, daß Sie die von der

Atomtheorie gegebenen Begriffe nicht ohne  
Weiteres aufgeben wollen, freue mich aber doch,  
daß Sie sich meiner Kritik dieser Begriffe  
nicht verschlossen haben.

Hochachtungsvoll  
Ihr ergebener

J. W. Mellor

J. W. Mellor  
33 Bedford Road  
Newcastle-under-Lyme  
England

listi ješ málo, kteří měli by ve sméru tom vlastních  
zkúsností; ostatním pak jeví se celí konání jeho  
holým bláznáctvím bláznovstvím. Proto i mne  
vytíká živa svým čtenářům jakožto některého  
blázna, ovšem jare nejspíš mne.

Dovoláváte se svého právního rozumu, beztoho zajisté není  
práce v děle, ale neopad jare vědomí zprávního rozumu  
ješt nedostatečným zárukou správného stanoviska,  
neboť druid Rážný podobně političem byl jménem jeho,  
a není nasmýslu který by jménem jeho nebyl býval  
hájen. Že by Mareš appels val na fantazii jeví se  
lež zcela podobeným i náskem, který jen svědčí že  
nepodává se Vám ještě poohlídnouti se býti. Anž  
hlavně jedná se o to co napsal jsem v druhé části  
své práce, a co jedinon větou řečeno ješt v  
brojírce. Konec sporu na předposlední stránce,  
konec odhazce („náhody nebo - omlady“)

Vám oddaný

F. Walz

Dr. Rážný  
Vkladně dne 25. března 1903.  
Praha, Jecina, red'ka

Velečtený pane profesore!

Nikdy nenapadá mne domnívat se, že snad na Vás  
podnět znenájměno bylo uvěřit m' nekriticky  
Vaši práci v L. M., vím že důvody byly jiné. Dovolá-  
vají se spravedlnosti k oběma stranám začal jsem  
svou práci ppam Dr. Krájčím, a ten já dal zmírnění  
jiště partie z důvodů, které sám upřít neplatným,  
trdíl že nemínil šle na osobu Marešovu. Přesto  
slibil jsem zodánu zmetku. Pan prof. Krájčí však  
(zvěstí že ja mnu netípi Mareš) vytkl <sup>žestě</sup> ~~část~~ práce,  
dávkem abych přepracoval též druhou část své práce,  
ba zeštkal celou práci tak, že hanka se na ruká-  
pis podívati. To musil jsem pohledati za úmyslný  
perjoz nevědomosti k obě, a tak zpráve jsem se  
- jak jsi je přál si pan redaktor - psal kare více.

Nevím také chuti jíti zebřetou po redaktorů, a tud se  
křičí ne křičitky nedostátě. Když však pan Dr. K.  
něčím co jste mi napsal, pagueť by to správně  
jsem si mysl Vaš postřehl.

Tudám že neučinil jste dobře svou práci, a jakoby  
divoty moje Vaš zajímají, zovládně Vám práci svoji,  
spolu o kopii svého druhého listu panu Dr. K.  
a s originály dopisů jeho. Pevně ovšem o sta-  
ni.

40  
Hodíte proti diletantismu filosofickému, což má  
že se to ten jest to chvilu jsem nebyťm a  
přechodním, ale spouť podobu jedná se o pomeň vet  
při radních k odlatin, a že se mi že jest menším  
zleu než vložení pohrdání filosofii, a Živo systema-  
tický peripatetismus.

Díváte se mi, že dýkám se ~~...~~, uvěřal ve věcech  
němnu vřaditku přičítají - a tu vyjímám vylouče

něco, stájeť dastře filosofické, a tím i kanta, ale  
nenyjmám stájeť při přijetosti; postěho material-  
ismu se věde přirodní - Mareš jest prav, a budoucnost  
že mu za pravdu. Co se týče vědeckých factů a přesá-  
ovích byl Mareš a Živo haněni podobně, jakoby  
Živo vůbec abuzi jen k tomu, aby uporně se same  
zvanou diletaturou svého redaktora v otěžkách  
vědeckých, třeba jenem naprosto nedostupných.  
A tu divím se divno že nejen abizite protik.  
ale nadto obháráváte rájny zjevně anti-filospic-  
ké, pravečně materialistické Živo.

Zahrádlí jste si samu cestu zvanou k peripatet-  
ni snah Marešových tím, že předeem přirodně žito  
mu intelektu patologický. Právda že M. Douad zápasí  
se svojí peripatetou, a tu situaci jeho dovede pochopiti  
jen ten, kdo sám byl jej v podobě, kdy veliký úhel  
po stáby se předsahuje síly pracovního k terroři.  
Hale

(283-93)

23

senregel.

nten Phasen-  
V. Gibbs ein  
wältigung ge-  
schwierigsten  
st immer und  
Erfassung ge-  
urde, gibt die  
end einfacher

der Phasen-  
nebenbei vor,  
einen übrigen  
t, sie heraus-  
igig von den  
fragweite zu-  
glichst kurzem  
1 dabei immer  
die eigentlich

Überzeugung  
t als ein sehr  
werden kann,  
lgender Reak-  
inem einzigen

zig 1892. Trans-



Ostwald's, Annalen der Naturphilos. III, 1, 283-293

Veit's Comp. Leipzig.

Madras 1903.

(283-93)

Nov

Ann. d. Naturphilosophie 3 (283-93)  
nov 1904. MW

27

## Neue Ableitung der Gibbsschen Phasenregel.

Von

**F. Wald,**

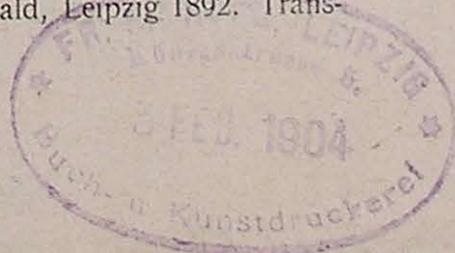
Kladno (in Böhmen).

1. Die physikalische Chemie besitzt in der sogenannten Phasenregel des jüngst verstorbenen, großen Forschers J. W. Gibbs ein unvergleichliches Werkzeug zur spielend leichten Bewältigung gewisser allgemeiner Fragen, welche vordem zu den schwierigsten dieses ganzen Gebietes gehörten; während man sonst immer und immer wieder durch zahllose Einzelheiten in der Erfassung gewisser großen Züge der Erscheinungen behindert wurde, gibt die Phasenregel gerade über diese Dinge in verblüffend einfacher Weise klaren Aufschluß.

Indessen widmet Gibbs in seiner großen Arbeit<sup>1</sup> der Phasenregel kaum eine Druckseite; er bringt sie fast nur nebenbei vor, und verwebt deren theoretische Begründung mit seinen übrigen Entwicklungen so vollkommen, daß man Mühe hat, sie herauszufinden. Da aber der Phasenregel auch unabhängig von den übrigen Darlegungen seines Werkes eine große Tragweite zukommt, ist mehrfach versucht worden, sie auf möglichst kurzem Wege zu begründen; doch scheint es mir, daß man dabei immer noch zu viel Nebensächliches heranzieht, so daß die eigentlich entscheidenden Punkte zu wenig hervortreten.

Den Spuren von Gibbs folgend, bin ich zur Überzeugung gekommen, daß auch noch seine Phasenregel selbst als ein sehr spezieller Fall eines allgemeinen Gesetzes aufgefaßt werden kann, welches für ganze Reihen zeitlich nacheinander folgender Reaktionen giltig ist, die sich indessen nicht mehr in einem einzigen

<sup>1</sup> Thermodynamische Studien, übersetzt von Ostwald, Leipzig 1892. Transaction of the Connecticut Academy, 1876-1878.



Reaktionsfelde abspielen können, sondern auf mehrere Reaktionsfelder — oder drastisch gesprochen, mehrere Reaktionsgefäße — verteilt bleiben müssen.

Dieses allgemeinere Gesetz hoffe ich in nicht zu langer Zeit publizieren zu können, wobei die Gesamtheit chemischer Fragen von einem neuen, gemeinsamen Gesichtspunkte behandelt werden soll; in der betreffenden Arbeit wird aber die Phasenregel naturgemäß ebenfalls auf eine ziemlich untergeordnete Stelle zurückgesetzt werden müssen, so daß es mir zweckmäßig erscheint, sie vorher in einer besonderen Studie zu behandeln, um so eine Art Einleitung zur späteren Arbeit zu bieten.

2. In jeder Experimentalwissenschaft, welche sich nur mit leblosen Körpern befaßt (oder mit belebten) nur so weit, als sie sich genau so wie leblose verhalten) ~~muß jeder Vorgang~~ als die notwendige Folge einer bestimmten Tätigkeit oder auch mehrerer zusammengehöriger Tätigkeiten des Experimentators aufgefaßt werden können; das Brennen einer Kerze z. B. wird erst dann eintreten, wenn man dieselbe mit Luft oder einem anderen, für diesen Zweck geeigneten Gase zusammenbringt, und wenn man sie dann entzündet. Jede Bedingung des Vorganges kann also als absichtlich durch den Experimentator hervorgebracht gelten.

Man liebt es allerdings derzeit nicht, die Tätigkeiten des Experimentators in den Beschreibungen der Vorgänge besonders hervorzuheben, sondern färbt die Beschreibung lieber so, als fänden sie ganz mechanisch statt. Dies ist möglich, weil ja jederzeit eine zufällige Begebenheit den Experimentator ersetzen kann; zweckmäßig ist aber dieses Gebaren insofern nicht, als dabei ein wichtiger Gesichtspunkt verloren geht: Wir studieren Naturwissenschaften doch wesentlich mit zu dem Zweck, um unsere Macht über das Naturgeschehen kennen zu lernen, eventuell auch, um sie tatsächlich auszunützen; alsdann ist es aber geboten, besonders genau dasjenige zu beachten, worüber wir nach unserem Willen (eventuell auch nach unseren Absichten) verfügen können, um es genau von demjenigen zu unterscheiden, was sich unserem Einflusse entzieht. In der Mathematik entspricht diesem Gegensatz die Unterscheidung der unabhängig Variablen von den abhängigen. Diese ganz unpersönliche Ausdrucksweise ist am Platze, solange sie keine Übelstände nach sich zieht. Wenn aber z. B. in der Chemie nicht nur Worte zur Bezeichnung dieses Gegensatzes fehlen, sondern sogar die Begriffe selbst vollkommen

ruhenden,  
bleibt  
jede Zustands-  
änderungen

Wesp aktivem  
Zu radioaktiven

ruhende,

verschwinden, so daß sie den Jüngern dieser Wissenschaft nur durch anderweitige, z. B. mathematische Studien bekannt werden, und wenn selbst dann sich diese Begriffe auf die derzeitigen Theorien der Chemie als unanwendbar erweisen, dann ist es hohe Zeit, das Übel an der Wurzel zu fassen, und die ausgiebigsten Mittel zur Klarlegung des Sachverhaltes anzuwenden. Zu diesem Zwecke erscheint es mir nötig, gerade die Person des Experimentators mit ihrem Willen, eventuell auch Absichten hervorzuheben. Letztere können freilich nur insofern zur Geltung kommen, als der Experimentator etwas Zweckmäßiges tut, als er gewisse Aktionen vornimmt. Die Aktionen können zwar nicht alles bewirken, was ein törichter Mensch etwa wünschen könnte; aber die Natur allein ist in einem gut geleiteten Laboratorium ebenso machtlos, sie kann auch nur so viel, als der Experimentator im Bereiche seiner Macht zuläßt. Mensch und Natur stehen sich da als vollkommen gleichberechtigte Faktoren gegenüber, und es liegt eine große Verblendung in dem Bestreben, auf diesem Gebiete die Allgewalt der Natur selbst zuzuschreiben und den Menschen entweder gänzlich in Vergessenheit zu bringen oder ihn als ein Stück der toten Natur hinzustellen.

Wir wollen nun im folgenden für ein gewisses Gebiet die reinliche Scheidung der Machtsphären von Mensch und Natur vornehmen. Wenn man beispielsweise Kochsalz und reines Wasser in beliebigen Gewichtsmengen zusammenbringt (wobei jedoch Wasser in bedeutend vorwiegender Menge verwendet werden soll), so wird dadurch eine Reihe von Vorgängen bewirkt, welche mit der Bildung eines bestimmten Produktes von bekannten Eigenschaften abschließen. Dieser Versuch möge mit der gleichen Menge Wasser, aber veränderlichen Mengen Kochsalz wiederholt werden; dabei zeigt sich im wesentlichen das gleiche Bild, doch erkennt man leicht, daß die Eigenschaften des jeweiligen Produktes als eine Funktion der verwendeten Kochsalzmenge aufgefaßt werden können. Das als stetig veränderlich aufgefaßte Produkt (resp. der Inbegriff aller stetig ineinander überführbaren Formen des Produktes) bezeichnet man als Kochsalzlösung, und bringt deren jeweilige Eigenschaften in eindeutigen Zusammenhang mit ihrer „Zusammensetzung“, welche dabei durch das Gewichtsverhältnis  $\sqrt{\text{Kochsalzlösung}}$  gemessen wird. In  
Wasser:

Da wir aber auch auf das absolute Gewicht der Lösung achten wollen, erscheint es für uns vorteilhafter, wenn wir die vom

Experimentator bewirkte Abgrenzung der Wassermenge ebenso als eine besondere Aktion auffassen, wie die Abgrenzung der Kochsalzmenge und weiter das Zusammenführen der beiden Körper zur unmittelbaren Berührung. Die beiden erstgenannten Aktionen sind experimentell stetiger Variation fähig und haben im allgemeinen auch stetig veränderliche Wirkungen.

Daher wollen wir die zugehörigen Gewichtsangaben als Maßzahlen dieser beiden Aktionen auffassen und als Aktoren bezeichnen. Betreffs der Wirksamkeit dieser Aktionen gilt dann bekanntlich der Satz, daß bei gleichem Werte des Aktorenverhältnisses sich nur die ~~Quantität~~ nicht die Qualität der Lösung ändert. Die Wahl der Aktorenwerte ist unsere Sache; die Wirkung derselben ist aber nicht mehr in unserer Hand, wie eben zu sehen war.

Es ist naheliegend, daß der Begriff „Aktor“ auch auf die Maßzahlen anderer Aktionen auszudehnen sein wird, welche in der Ausführung stetiger Veränderung fähig sind, und auch eine entsprechende, stetig variable Wirkung haben, wie z. B. Zufuhr von Wärme, Licht oder Elektrizität, Volumänderungen etc., natürlich muß aber der Begriff einer Aktion immer so abgegrenzt werden, daß zwischen Aktor und Wirkung eine eindeutige Zuordnung besteht, obwohl die Wirkung mit den Werten anderer Aktoren veränderlich sein mag.

Wir wollen nun ein allgemeineres Problem betrachten.

3. Nehmen wir an, daß wir eine Reihe von  $n$  verschiedenen, physikalisch homogenen Körpern  $a, b \dots n$  besitzen, und daß wir sie zur direkten Berührung bringen; dies sollen sie nicht ohne Veränderung vertragen, und wenn man z. B. die Mengen  $a_1, b_1 \dots n_1$  zusammenführt, so sollen sie sämtlich ohne Rest verschwinden, während ein einziges, homogenes Produkt  $A_1$  entsteht. Alsdann lehrt die Erfahrung, daß man gewöhnlich die angegebenen Mengen proportional vergrößern oder verkleinern darf, ohne daß sich (unveränderte Temperatur und unveränderten Druck vorausgesetzt) die Eigenschaften des Produktes mit Annahme des Gewichtes ändern; das Gewicht ändert sich in gleicher Proportion wie die Mengen der Ausgangskörper, die „Qualität“ bleibt unverändert. Dieses Satz gilt übrigens viel allgemeiner, z. B. auch dann, wenn statt eines einzigen Produktes mehrere gleichzeitig entstehen.

Man kann experimentell oft auch die Gewichtsverhältnisse  $a_1 : b_1 : \dots : n_1$  der ohne Rest verschwindenden Ausgangskörper

→ Masse,

↑ us

variieren; diese sind nämlich im allgemeinen sehr genau von den tatsächlich zusammengeführten Mengen der Ausgangskörper zu unterscheiden, doch soll dieser Unterschied hier unerheblich sein, weil eben (wenigstens innerhalb gewisser Grenzverhältnisse) die zusammengeführten Körper stets völlig verschwinden. Dabei soll auch stets nur ein Produkt entstehen, wenn die richtigen, weiter noch zu erwähnenden Nebenmaßnahmen getroffen worden sind. Dieses Produkt sei aber bezüglich seiner Qualität derart veränderlich, daß durch die Qualität desselben bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur die Gewichtsverhältnisse der, zu seiner Bildung verbrauchten, Ausgangskörper eindeutig bestimmt sind.

*Massen*

Alsdann faßt man die Gesamtheit der qualitativ verschiedenen Formen dieses veränderlichen Produktes in den Begriff einer Phase, z. B.  $A$ , zusammen, und bezeichnet die Körper  $a, b \dots n$  als die unabhängigen Bestandteile der Phase.

Um bei konstantem Drucke und konstanter Temperatur die Menge und die sonstigen Eigenschaften der Phase zu ändern, verfügen wir also vorläufig über  $n$  unabhängig voneinander wirksame Aktionen, von welchen jede in der Zufuhr eines gewissen Ausgangskörpers in das Reaktionsfeld besteht, und somit als eine ausgesprochen mechanische Tätigkeit aufzufassen ist. Die zugehörigen Aktoren werden am bequemsten durch die Gewichte  $\checkmark$  der betreffenden Ausgangskörper zu messen sein.

*Von Massen*

Um uns nicht auf die Betrachtung von Fällen konstanten Druckes und konstanter Temperatur beschränken zu müssen, werden wir noch Aktionen berücksichtigen, welche Druck und Temperatur zu verändern vermögen. Dazu denken wir uns die Phase  $A$  in einen Zylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen, und letzteren in der, für die gewünschte Druckänderung erforderlichen, Weise betätigt. Temperaturänderungen sind analog in der Art bewerkstelligt zu denken, daß man z. B. das eben gesagte Druckgefäß sich noch durch ein zweites, für Wärme undurchgängiges, sehr großes Druckgefäß umfaßt denkt, in welchem sich etwa Luft befindet; letztere kann durch Kompression oder Expansion erwärmt oder abgekühlt werden, und dadurch zur Wärmeabgabe resp. Wärmeaufnahme aus dem inneren, die Phase enthaltenden Druckgefäße veranlaßt werden.

12

Die hier angenommene Anordnung ist natürlich nebensächlich, wesentlich ist nur der Umstand, daß der Experimentator sowohl Druck als Temperatur beliebig zu regeln vermag, und daß

er daneben auch noch ganz willkürlich (oder wenigstens innerhalb gewisser Grenzen ganz willkürlich) über die Menge der zur Vereinigung kommenden  $n$  Ausgangskörper verfügen kann.

Andere physikalische Einwirkungen mögen entweder ohne Einfluß auf die Phase sein, oder sollen doch als vermieden (und daher nicht in Betracht kommend) vorausgesetzt werden. Insbesondere soll auch die Zeitdauer völlig gleichgiltig sein, während welcher die Phase einer gewissen (z. B. höheren oder niederen) Temperatur oder einem Druck ausgesetzt ist, auch sehr oft wiederholte Temperaturschwankungen sollen keine spezifische Wirkung ausüben.

Unter diesen Voraussetzungen muß es auch gleichgiltig sein, auf welchem Wege eine bestimmte Phasenform aus gegebenen Mengen der ~~Bestandteile~~ dargestellt worden ist; man möge die ~~Bestandteile~~ auf einmal zusammenbringen oder in beliebigen Teilen und in beliebiger Reihenfolge, möge dazwischen auch beliebig abkühlen oder erwärmen, komprimieren oder expandieren, immer wird der Endzustand der Phase derselbe sein, wenn die Aktoren die gleichen Endwerte angenommen haben.

Wir verfügen also jetzt über  $n+2$  Aktoren, und daher hat auch die Phase  $n+2$  Mannigfaltigkeiten verschiedener Formen; man kann ihre ~~Menge~~, ihre Temperatur und ihren Druck ändern; nebstdem verfügt man aber noch über  $n+2-3=n-1$  unabhängige Änderungen, welche als Qualitätsänderungen anzusprechen sind, und gewöhnlich als Änderungen der Zusammensetzung bezeichnet werden.

4. Damit sich nur die Phase  $A$  bilde, müssen (wie oben schon bemerkt wurde) noch gewisse Nebenbedingungen erfüllt sein, welche durch die Aktorenwerte nicht zum Ausdruck gebracht werden können. Es kommt dabei darauf an, daß geringe Mengen der gewünschten Phase schon vorhanden, andere aber abwesend seien; man spricht daher von Keimen der gewünschten Phase, eventuell auch von Impfung. Ohne solche Kunstgriffe ist man darauf angewiesen, sich betreffs der Gewichtsverhältnisse der Ausgangskörper in gewissen, viel enger gezogenen, günstigen Grenzen zu halten, welche sonst leicht überschritten werden können.

Es sei möglich, statt der Phase  $A$  allein aus den Bestandteilen auch eine Phase  $B$  allein oder  $C$  allein etc. zu gewinnen.

Dann gilt betreffs der Formenmannigfaltigkeit jeder von diesen ~~Phase~~ dasselbe, was oben bei der Phase  $A$  vorgebracht

Ausgangs-  
Körper

Ausgangs-  
Körper

Masse

In

wurde; es sind Gebilde, welche der Einwirkung von  $n+2$  verschiedenen, unabhängig wirksamen Aktoren unterliegen und entsprechend den  $n+2$  Aktoren sind die Zustandsänderungen jeder Phase von  $n+2$ facher Mannigfaltigkeit; davon entfallen  $n-1$  Mannigfaltigkeiten auf eigentliche Qualitätsänderungen.

Hat man nun etwa  $r$  solche Phasen, jede in einem besonderen Reaktionsfeld, so verfügt man im ganzen über  $r(n+2)$  Aktoren. Bringt man aber diese Phasen zur direkten, in jeder Hinsicht vollkommen unbehinderten Berührung, so gehen sie im allgemeinen stets eine Reaktion ein, und es ändert sich ihre Menge und Qualität, nicht selten auch ihre Zahl.

*Masse*

Daraus geht zweifellos hervor, daß die Mannigfaltigkeit der Zustände, deren ein solches Phasensystem fähig ist, bedeutend geringer ist als diejenige der getrennten Phasen.

Es entsteht die Aufgabe, die Mannigfaltigkeit der möglichen Zustände eines Systems coexistenter Phasen zu bestimmen und Näheres über die Art der möglichen Zustandsänderungen desselben anzugeben.

Die erste Frage erledigt sich einfach durch Bestimmung der Anzahl verfügbarer Aktoren; die andere dadurch, daß man deren Wirkungsweise unter den gegebenen, neuen Verhältnissen näher untersucht.

5. Wir setzen zunächst voraus, daß diejenigen Phasenformen, welche aus getrennten Phasen bei Bildung eines Phasensystems entstehen, der Art nach identisch sind mit jenen, welche man aus den  $n$  Ausgangskörpern direkt und einzeln herzustellen vermag. Die Beschaffenheit des Phasensystems soll (ähnlich wie die jeder einzelnen Phase) unabhängig sein von dem Wege, auf welchem es aus den  $n$  Ausgangskörpern hergestellt worden ist, es soll aber auch hier (ebenso wie bei den anderen Phasen) kein Ausgangskörper überflüssig sein, weil jedem eine besondere Wirkung zukommt.

Da im Gleichgewichtszustande die Phasen des Systems gleiche Temperatur und (bei mäßiger Ausdehnung) auch gleichen Druck haben müssen, kommen nach dem Gesagten dem Phasensystem als einem ganzen abermals  $n+2$  Aktoren zu, wie einer einzelnen Phase, und es besitzt demgemäß als Ganzes auch nur  $n+2$  Mannigfaltigkeiten von Formen.

Jede über diese Zahl hinausgehende Mannigfaltigkeit ist unmöglich, da ja dem Experimentator jeder weitere Angriffspunkt

fehlt, und eigenwillige Änderungen des Phasensystems selbstverständlich ausgeschlossen sind.

Die Phasen des Systems, verglichen mit den getrennten Phasen, müssen also wesentlich ärmer sein an Formen. Es entfallen zunächst alle Verschiedenheiten, welche durch Temperatur- und Druckverschiedenheit hervorgebracht werden können; von den dann noch nachbleibenden  $rn + 2$  Mannigfaltigkeiten getrennter Phasen müssen aber noch weitere  $(r - 1)n$  verloren gehen, damit bloß  $n + 2$  übrig bleiben, und es ist näher zu bestimmen, welche von den, an getrennten Phasen von gleicher Temperatur und gleicher Spannung noch möglichen Zustandsänderungen, durch die Coexistenz unmöglich werden.

Diese Frage erledigt sich nun durch die Erwägung, daß den  $r$  coexistenten Phasen notwendig  $r$  unabhängige ~~Quantitäts~~ <sup>Massen</sup> Änderungen bei ungeänderter Qualität und ungeändertem physikalischen Zustande zukommen. Erfahrungsmäßig ist nämlich der Gleichgewichtszustand eines jeden Phasensystems unabhängig von der <sup>Quantität</sup> ~~Quantität~~ der Phasen, so lange die Dimensionen der Phasen nach keiner Richtung zu klein werden; man spricht daher den eventuell vorausgesetzten chemischen Kräften jede Fernwirkung ab und schiebt die bemerkbaren Störungen bei sehr kleinen oder wenigstens sehr dünnen Phasen auf das Mitwirken von Kapillarkräften. Nun kann man nach den gemachten Voraussetzungen jede Phase allein aus den Ausgangskörpern genau in jener Qualität herstellen, welche bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur für ihre Coexistenz mit den anderen Phasen in einem bestimmten Phasensysteme nötig ist. Dabei kann man auch die ~~Menge~~ <sup>Massen</sup> jeder Phase beliebig einstellen, und das so durch Zusammenfügen dieser einzelnen Phasen gewonnene Phasensystem ist – wegen der Unabhängigkeit vom Wege, auf welchem das Phasensystem entsteht – genau identisch mit einem, aus den gleichen ~~Mengen~~ <sup>Bestandteilen</sup> direkt dargestellten Phasensystem. Daher hat ein solches Phasensystem  $r$  unabhängige ~~Qualitäts~~ <sup>Massen</sup> Variationen, gerade so als wären die  $r$  Phasen getrennt.

Getrennte Phasen haben bei gemeinsamer Temperatur und gemeinsamem Druck (welche indessen noch frei veränderlich bleiben) neben diesen zwei physikalischen Variationen und den  $r$  ~~Quantitäts~~ <sup>Massen</sup> Variationen noch  $r(n - 1)$  Qualitätsvariationen.

Bei Bildung eines Phasensystems, welche ohne Änderung der Phasenzahl abläuft, geht keine einzige ~~Quantitäts~~ <sup>Massen</sup> Variation ver-

→ Massen

Massen

26/11/2  
Masse

Gesamt  $m$   
oder

Massen

Massen

loren, und daher müssen durchwegs nur Qualitätsvariationen oder auch physikalische Variationen entfallen, so daß dann die Summe der überhaupt nachbleibenden Variationen dieser Art sich mit  $r$ , der Anzahl ~~Quantitäts~~ <sup>Massen</sup>variationen auf die Zahl der Aktoren  $n+2$  ergänzt.

Wir haben die Gleichung: Anzahl Aktoren = Anzahl unabhängiger Variationen des Phasensystems = Anzahl unabhängiger ~~Quantitäts~~ <sup>Massen</sup>variationen + Anzahl unabhängiger Qualitätsvariationen + Anzahl unabhängiger physikalischer Variationen. Denken wir uns die drei letztgenannten Zahlen vorläufig als unbekannt und bezeichnen wir sie in gleicher Reihenfolge mit  $Q$ ,  $q$  und  $\pi$ , so haben wir

$$n + 2 = Q + q + \pi.$$

Die oben dargelegte Vorzugsstellung der ~~Quantitäts~~ <sup>Massen</sup>variationen erlaubt uns für alle Fälle, in welchen durch eine Variation die Phasenanzahl ungeändert bleibt, unter den sonstigen Voraussetzungen für  $Q$  die Anzahl Phasen  $r$  zu setzen, so daß

$$n + 2 = r + q + \pi$$

wird, wo  $q + \pi$  als Unbekannte auftreten.<sup>1</sup>

Es ist dann natürlich

$$q + \pi = n + 2 - r,$$

und dies ist eben die Phasenregel von Gibbs; weil  $q$  und  $\pi$  nicht negativ werden können, so gilt für den Maximalwert von  $r$ , der Anzahl Phasen, die Zahl  $n+2$ .

6. Die vorstehende Darlegung wird wohl zunächst dadurch auffallen, daß sie von thermodynamischen Beziehungen keinen Gebrauch macht; solche können erst dann erforderlich werden, wenn man auf die Form der Abhängigkeitsbeziehungen zwischen den einzelnen Eigenschaften der Phasen eingehen will. Nachdem wird es aber wohl auch befremden, daß hier eine so große Anzahl von verschiedenen Voraussetzungen hervorgehoben wurde.

Einesteils liegt dies daran, daß jene Voraussetzungen weitläufig umschrieben wurden, welche man sonst einfach in den Satz von der Erhaltung der Bestandteile, also auch eventuell der Elemente, zusammenfaßt; andererseits bleibt aber doch noch eine

<sup>1</sup> Diese Form des Gesetzes scheint mir die pädagogisch zweckmäßigste zu sein, da sie leichter zu verstehen und zu behalten ist, als die nächstfolgende.

Reihe von Voraussetzungen übrig (z. B. sogenannte Strukturverschiedenheiten auszuschließen), welche man nicht umgehen kann, außer wenn man sie stillschweigend als gegeben voraussetzt. Letzteres kann natürlich nur auf Kosten des wissenschaftlichen Wertes der Ableitung geschehen. Bei dem Aufgeben gewisser Voraussetzungen zeigt sich, wie man zu allgemeineren Regeln gelangen kann, welche die Phasenregel als besonderen Fall einschließen; ich will hier nur eine solche Verallgemeinerung andeuten, weil dieselbe auch schon von Gibbs vorgenommen wurde, wenn auch auf ganz anderem Wege.

↳ durchweg

Es wurde oben häufig der übliche Ausdruck „Bestandteile“ durch den Ausdruck „Ausgangskörper“ ersetzt, und zwar mit Vorbedacht. Man kann Fälle aufweisen, in welchen die Ausgangskörper allen unseren Voraussetzungen entsprechen, mit einer Ausnahme; sie liefern nämlich niemals nur eine Phase, sondern stets mehrere, und zwar in einem von unserer Einflußnahme unabhängigen Gewichtsverhältnis; natürlich sind sie dann nicht mehr Bestandteile der Phasen. Es kann dann die ganze vorstehende Betrachtung auch auf solche Fälle angewendet werden, nur darf man unter der Zahl  $r$  nicht mehr die Anzahl der coexistenten Phasen verstehen, sondern muß sie als die Anzahl den voneinander unabhängig darstellbaren Phasengruppen deuten.

Vist,

Aus der Anzahl coexistenter Phasen wird dann, wenn der Ausdruck erlaubt, die Anzahl coexistenter Reaktionen; diese Auffassung wird dann auch rückwärts auf den einfacheren Fall anwendbar, wenn man sich eben jedesmal nicht die Anzahl der Körper (Phasen) gezählt denkt, welche durch das „Zusammensetzen“ der Ausgangskörper gebildet werden können, sondern die Anzahl der verschiedenen Reaktionsweisen ~~dieser Körper~~. Kann durch letztere jedesmal auch bloß ein Produkt entstehen, so fällt die Anzahl Phasen mit der Anzahl Reaktionsweisen zusammen.

Man gewinnt so eine überraschende Einheitlichkeit der Auffassung, welche gänzlich fehlt, wenn man auf die Bestandteile zurückgeht, welche erst wieder in abhängige und unabhängige unterschieden werden müssen.

Es würde uns zu weit vom eigentlichen Thema ableiten, wenn wir auch noch auf andere Verallgemeinerungen des gegebenen Gedankenganges eingehen wollten; diese sollen eben der späteren, weitaus umfangreicheren Arbeit vorbehalten bleiben. Doch sei es mir erlaubt, nochmals darauf hinzuweisen, wie hier

~~der Ausgangskörper~~  
Körper

durch den neuen Begriff der Aktoren, und der damit zusammenhängenden Neben- und Gegenstellung von Experimentator und Natur, die Einsicht in eine der sonst schwierigsten Fragen erleichtert wird. Es scheint mir sogar, daß der Gegensatz von Aktoren und ihren Wirkungen in nahem Zusammenhange mit dem anderen von Kapazitäten und Intensitäten stehen muß, nur sind letztere Begriffe weitaus weniger frei, weil ihre Maßzahlen noch bestimmten Gleichungen genügen müssen.

*Leblon, nicht aktiv*

---

OK