

Prof. Wilhelm Ostwald.

Cöth. Chemiker-Zeitung, 1904, Seite 505.

Chemical Society.

Sitzung vom 19.4.1904.

Diese unter dem Vorsitze des Präsidenten, Prof. W. A. Tilden in dem Theater der Royal Institution abgehaltene ausserordentliche Versammlung war der Faraday Lecture gewidmet, welche Prof. Ostwald - Leipzig hielt. Als Gegenstand hatte er gewählt: Elemente und Verbindungen. Als er seine interessante Rede /in der er die Elemente mit ihren freien Energien mit einer Stalaktitenhöhle verglich/ geendet hatte, wurde ihm vom Präsidenten die Faraday-Medaille überreicht. Dem Danke der Gesellschaft gab Prof. Dewar Ausdruck, weiter sprachen noch Dr. Thorpe und Lord Rayleigh. Zum Schlusse wies Prof. Ostwald darauf hin, dass zwar die Atomhypothese nicht mehr nötig sei, um die stöchiometrischen Gesetze zu erklären, dass sie uns aber zu unseren heutigen Ansichten, zu den erreichten Fortschritten geführt habe. Es ist jedoch noch nicht an der Zeit, diese Hypothese zu Grabe zu tragen, und wenn die Zeit dafür gekommen ist, so sollte es mit den höchsten Ehren geschehen.

Ostwald: Faraday lectures, 1904

1904.

Elemente und Verbindungen.

(1904)

Aus einem Sturme von mannigfaltigen und lebhaften Empfindungen richte ich meine Worte an Sie. Ich habe die Ehre, zu einem Zuhörerkreise zu reden, in welchem sich Männer befinden, die ich seit lange als meine Lehrer zu verehren, als meine Vorbilder in unserer gemeinsamen Arbeit für die Wissenschaft zu bewundern gewohnt bin. Aber noch mehr als die Gegenwart, so glänzend sie ist, ergreift mich die Vergangenheit, die mit diesem Orte verbunden ist. Wie hätte ich, als ich vor nicht langer Zeit gewohnt war, mir beinahe täglich aus Faradays Arbeiten Klärung und Förderung bei meinen eigenen Bemühungen zu suchen, mir träumen lassen, dass ich einmal berufen sein könnte, wenn auch nur eine kurze Stunde lang an derselben Stelle zu sprechen, wo Er die unzähligen Erlebnisse seiner unermüdlichen Arbeit, seines vor keiner Schwierigkeit zurückschreckenden Forschungstriebes und vor allen Dingen seiner unerbittlichen, gegen sich selbst am meisten unerbittlichen Wahrheitsliebe zum ersten Male der Oeffentlichkeit zu übergeben pflegte!

Dem Epigonen bleibt im solchen Falle nur übrig, sich, soviel er kann, mit dem Geiste des Meisters zu erfüllen und aus diesem Geiste heraus seinen bescheidenen Beitrag zu dem grossen Bau der Wissenschaft heranzubringen. Aber hier entsteht wieder eine neue Schwierigkeit. Welchen Gegenstand sollte ich wählen? Ueberall, wo ich in meinem eigenen Arbeitsgebiete Umschau halte, finde ich die Spuren Faradays. Von der Elektrochemie brauche ich nichts zu sagen; ich glaube, ich habe kein Wort der wissenschaftlichen Sprache häufiger ge-

schrieben und gesprochen, als das Wort „Ion“, das in dieser Halle zum ersten Male in seiner jetzigen Bedeutung gebraucht worden ist. Aber auch in anderen Problemen, denen ich mich gewidmet habe, finde ich überall seine glückliche Hand und sein helles Auge vor. Die *Katalyse*, deren Erforschung mich in den letzten zehn Jahren beschäftigt hat, verlor unter seinen Händen und in dem Gebiete, in welchem er sie untersuchte, den Zauber des Unverständlichen und Geheimnisvollen, der sie umkleidet hatte, und gewann den für den Naturforscher schöneren Reiz eines der ernstesten Arbeit-zugänglichen Problemes. Und in einer anderen Sache, die einen grossen Teil meiner wissenschaftlichen Energie in Anspruch genommen hat, in der Frage nach der *Energie* selbst, finde ich den verehrten Meister als Wegebahner, als den ersten, der seine experimentellen Arbeiten durchweg von dem Gedanken der Erhaltung und der wechselseitigen Umwandlung der verschiedenen Energiearten hat leiten lassen.

Es ist dies eine Seite von Faradays Wesen, auf welche vielleicht die Aufmerksamkeit noch nicht in solchem Masse gelenkt worden ist, wie sie es verdient. Wenn auch unzweifelhaft der entscheidende Schritt, der Nachweis der *quantitativen Proportionalität* der verschwindenden und entstehenden Energiearten, erst später durch Mayer und Joule getan worden ist: die praktische Erkenntnis dieser Verhältnisse ist bei Faraday zweifellos vorhanden gewesen. Es besteht ja ein grosser Unterschied zwischen der Erkenntnis einer wissenschaftlichen Wahrheit, die dem Entdecker für *seine* Arbeit genügt, und der Entwicklung dieses Gedankens, welche für seine erfolgreiche Uebertragung an *andere* erforderlich ist. Wie in anderen Fällen — ich erinnere nur an die heute jedermann geläufige Idee der Kraftlinien — hat sich Faraday hier mit der ersten Stufe begnügt. Dass er aber diese erste Stufe erreicht, und dass er sie bewusst und regelmässig bei seinen Arbeiten benutzt hat, geht zweifellos aus zahlreichen Bemerkungen hervor, die uns seit den ersten Jahren seines selbständigen, wissenschaftlichen Denkens erhalten sind. Und ein genaueres Studium seiner Arbeitspläne und Notizen zeigt uns, dass in der Tat Faraday, seitdem er wissenschaftlich

selbständig geworden war, sich immer wieder die Frage stellte: wie kann ich eine gegebene „Kraft“ in eine gegebene andere „Kraft“ verwandeln? Noch seine letzten, resultatlos gebliebenen Versuche, die Gravitation unmittelbar in elektrische oder magnetische Vorgänge überzuführen, sind von demselben Leitgedanken veranlasst.

So habe ich denn, um in den Spuren des Meisters zu wandeln, mich an seine allerersten Probleme gehalten. Noch bevor er hier an der Royal Institution Vorlesungen gehalten hat, stellte er in seinem 25. Jahre seine ersten Versuche in der Kunst des „Lecturers“, in der er hernach so Grosses geleistet hat, in einem kleinen Verein, der City Philosophical Society an, indem er dort einen Kursus über Chemie hielt. In der sechzehnten Vorlesung, nach der Beschreibung der Metalle, schliesst er mit folgenden allgemeinen Betrachtungen:

„To decompose the metals, then, to reform them, to change them from one to another, and to realise the once absurd notion of transmutation, are the problems now given to the chemist for solution. Let none start at the difficult task, and think the means far beyond him: everything may be gained by energy and perseverance“. Und indem er schildert, wie im Laufe der Geschichte die Mittel zur Abscheidung der Metalle als ihren Verbindungen immer ausgiebiger und wirksamer geworden sind, erwähnt er die damals noch in frischer Erinnerung befindlichen Entdeckungen seines grossen Lehrers Davy mit den Worten:

„Lastly, glance but at the new, the extraordinary powers which the chemist of our own nation put in action so successfully for the reduction of the alcalies and the earths, and you will not longer doubt, that powers still progressive and advanced may exist, and put at some favourable moment the bases of the metals in our hands“.

Wenn ich diesem Winke zu folgen versuche, und die Frage nach der Natur der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen zum Gegenstande unserer Betrachtungen mache, so bin ich auch hierin nicht der erste. Ich glaube nicht zu irren, dass derjenige Forscher, dem zum ersten Male die Auszeichnung der Faraday-Vorlesung zu teil wurde, dass *Jean Baptiste Dumas* vor

etwa 30 Jahren den gleichen Gegenstand behandelt hat. Immerhin scheue ich diese Wiederholung nicht, jede Generation von Forschern muss sich immer wieder von neuem mit diesem fundamentalen Problem unserer Wissenschaft auseinandersetzen. Und in der Weise, wie dies geschieht, macht sich der Fortschritt selbst wieder geltend. Faraday stand noch ganz unter dem Einflusse der grossen Entdeckungen Davys und ihm stellte sich der Fortschritt in ähnlicher Gestalt dar. Dumas seinerseits empfand als die wichtigste Errungenschaft der Wissenschaft seinerzeit die Systematik der organischen Chemie, wie sie sich in der Lehre von den homologen Reihen konzentriert hatte; so erschienen ihm die chemischen Elemente als vergleichbar der Kohlenwasserstoffradikalen, und er versuchte, die ähnlichen Elemente in ebensolche Reihen zu ordnen, in denen die Atomgewichte um konstante Beträge zunahmen. Wie bekannt, haben sich diese Betrachtungen schliesslich zu der grossen Verallgemeinerung entwickelt, welche wir Newlands, Lothar Meyer und Mendelejew verdanken, und wenn sie auch das Problem der *Zerlegung* der Elemente nicht gelöst haben, so haben sie sich doch als ein mächtiger Faktor für die allgemeine Entwicklung der Wissenschaft erwiesen.

Welches wird nun der Gedankenkreis sein, aus welchem ein heutiger Chemiker die neuen Bestandteile zur Erörterung der alten Frage nehmen wird? Die Physiker sind bald mit einer Antwort bei der Hand; die älteren bauen die Elemente auf *mechanische* Weise aus Atomen irgend einer primären Materie auf, die neueren tun dies auf *elektrischem* Wege. Die Chemiker (oder doch einige unter ihnen) werden diesen Bemühungen zwar mit Hochachtung, aber doch mit einer gewissen Scheu zusehen. Denn eine Erfahrung, die über Jahrhunderte zurückreicht, hat ihnen gezeigt, dass derartige, aus anderen Wissenschaften genommene Hypothesen sich immer über kurz oder lang als unzureichend erwiesen haben. Diese konnten zwar gewisse Seiten der Tatsachen gut zum Ausdruck bringen, mussten dabei aber andere Seiten, die dem Chemiker ebenso wichtig sind, ausser acht lassen, und so endeten sie immer in Unzulänglichkeit bezüglich der chemischen Probleme. Hieraus

ergibt sich die Regel, nur *chemisches* Material für die Arbeit zu verwenden, und dieser Regel gedenke ich heute zu folgen.

Während Dumas für seinen Zweck die Chemie seinerzeit um ihre wichtigsten Resultate befragt hatte, muss ich das gleiche mit der Chemie meiner Zeit tun. Welches ist nun der wichtigste allgemeine Fortschritt in unserer Wissenschaft? Ich zögere nicht zu antworten: die Entwicklung der *chemischen Dynamik*, oder die Lehre von dem Verlauf der chemischen Vorgänge, sowie die vom chemischen Gleichgewicht. Was kann nun die chemische Dynamik über unser altes Problem, die Natur der chemischen Elemente sagen?

Die Antwort auf diese Frage lautet sehr merkwürdig und ich werde, um Ihnen die Wichtigkeit, die ich in dieser Untersuchung zuschreiben möchte, gleich zu kennzeichnen, das Resultat vorausnehmen. *Auf Grund der chemischen Dynamik ist es möglich, ohne weitere Voraussetzungen die stöchiometrischen Grundgesetze abzuleiten*, d. h. das Gesetz der konstanten Proportionen, das der multiplen Proportionen und das der Verbindungsgewichte. Die chemische Dynamik kann somit dasselbe leisten, was man bisher nur mit dem Bilde der Atomtheorie hat erreichen können. Sie hat in dieser Beziehung die Atomtheorie entbehrlich gemacht.

Ich weiss, meine Herren, dass ich mich mit dieser Behauptung auf einen ziemlich vulkanischen Boden begeben. Es wird nur sehr wenige von Ihnen geben, welche mir nicht entgegenhalten würden, dass sie mit den Atomen ganz zufrieden sind und gar kein Bedürfnis haben, diesen Begriff durch irgend einen anderen zu ersetzen. Hierzu kommt noch, dass in diesem Lande vor fast genau einem Jahrhundert die moderne Atomtheorie das Licht der Welt erblickt hat, und dass viele in diesem Kreise vor kurzer Zeit die Zentenarfeier der Atomtheorie mitgefeiert haben und sich dabei der enormen Fortschritte wieder bewusst geworden sind, welche auf dem Boden dieser Theorie in unserer Wissenschaft entstanden sind; es sind also grosse Ansprüche an ihre wissenschaftliche Objektivität, die ich hier stellen muss. Aber ich habe doch keinen Augenblick gezögert, Ihnen, meine Herren, die Ergebnisse meiner

Arbeit vorzulegen. Denn einerseits fühle ich mich vollkommen sicher, dass mir in diesem Kreise die erforderliche wissenschaftliche Objektivität entgegengebracht wird; und andererseits habe ich die Gelegenheit mit Freuden begrüßt, meine Gedanken zuerst dem Kreise vorzulegen, von dem ich die strengste Kritik ihrer Richtigkeit und Bedeutung zu erwarten habe. Denn wenn sie nichts taugen sollten, so werden sie hier am schnellsten dem Orcus überliefert werden, bevor sie Zeit gehabt haben, Schaden anzurichten. Ist andererseits in ihnen ein richtiger Kern enthalten, so werden sie hier am sichersten von ihren unhaltbaren und unexakten Bestandteilen befreit werden und am schnellsten die Gestalt annehmen, in welcher sie der Wissenschaft dauernd nützen können. Und nun zur Sache.

Der erste Begriff, von dem hier auszugehen ist, ist der des *Gleichgewichtes*. Ursprünglich bezieht sich dieses Wort auf den Zustand einer Wage, wenn an beiden Armen das gleiche Gewicht hängt. Dann hat man es auf Kräfte aller Art übertragen, und meint damit den Zustand, in welchem die vorhandenen Kräfte keine Bewegungen hervorbringen. In der Chemie ist die Bedeutung noch weiter geworden, da das Ergebnis der sogenannten chemischen Kräfte im allgemeinen nicht eine Bewegung ist, sondern eine Aenderung in den Eigenschaften der Körper; so kommen wir zu der allgemeinen Definition, *ein Gleichgewicht ist ein Zustand, welcher von der Zeit unabhängig ist.*

Damit ein solcher Zustand besteht, muss vor allen Dingen die Temperatur und der Druck konstant sein; dann erleidet auch das Volum und die Entropie keine Aenderungen. Nun liegt hier das bemerkenswerte Naturgesetz vor, dass ein solcher, von der Zeit unabhängiger Zustand nur bestehen kann, wenn überall in dem betrachteten Körper die Eigenschaften den gleichen Wert haben. Einen solchen Körper nennen wir *physikalisch homogen*. Inhomogene Körper, wie z. B. eine Lösung, deren Konzentration an verschiedenen Stellen verschieden ist, oder ein Gasgemisch, dessen Zusammensetzung an verschiedenen Stellen verschieden ist, können nur vorübergehend existieren und gehen freiwillig in den Zustand der Homogenität über.

Wir wollen unsere weiteren Betrachtungen ausdrücklich auf diesen Zustand beziehen und haben daher künftig nur mit Körpern und Systemen von Körpern zu tun, die sich im Gleichgewicht befinden und daher homogen sind.

Nun wird man vielleicht einwenden, dass in einem geschlossenen Raume flüssiges Wasser und Wasserdampf nebeneinander beliebig lange im Gleichgewicht bestehen können, während das System doch nicht homogen ist, sondern aus zwei heterogenen Anteilen, dem Wasser und dem Dampf, besteht. Hier tritt uns der neue Begriff der *Phasen* entgegen, den wir Willard Gibbs verdanken.

Derartige zusammengesetzte Systeme bestehen nämlich im Gleichgewichtszustande aus einer *endlichen Anzahl* von Teilen, von denen jeder *für sich* die Bedingung der Homogenität erfüllt. Hierbei sind im allgemeinen Druck und Temperatur überall gleich, während das spezifische Volum und die spezifische Entropie in den verschiedenen Teilen verschieden sind. Jeden dieser Teile, in welchem ein bestimmter Wert dieser spezifischen Eigenschaften besteht, heisst nun eine *Phase*. Hierbei werden solche Teile auch als *eine Phase* gerechnet, welche zwar räumlich voneinander getrennt sind, aber übereinstimmende spezifische Eigenschaften haben. So sind die Kügelchen der Butter in der Milch, obwohl in einem Glase dieser Flüssigkeit zu vielen Millionen vorhanden, doch nur *eine Phase* neben der wässrigen Lösung von Kasein und Milchzucker, welche die zweite Phase bildet.

Jedes System, das aus einer einzigen Phase besteht, hat zwei Freiheiten. Dieser Satz gilt unter der Voraussetzung, dass auf das Gebilde ausser thermischer und Volumenergie keine andere Energieart einwirkt, dass wir also von den Wirkungen der Gravitation, Elektrizität, Oberflächenspannung u. s. w. absehen. Er erinnert an den berühmten Satz von W. Gibbs, der unter dem Namen der Phasenregel bekannt ist, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dass hier auf die Anzahl der sogenannten Bestandteile gar keine Rücksicht genommen ist. In der Tat gilt der Satz sowohl für irgend ein chemisches Element, z. B. Sauerstoff im Zustande der grössten Reinheit,

wie für irgend ein beliebiges homogenes Gemisch, etwa ein Glas Tee mit Rum. Solange Sie bei dem letzteren nur eine Phase, die flüssige, zulassen, können Sie den Zustand nur nach zwei Richtungen, etwa Druck und Temperatur, willkürlich ändern; sind diese aber festgestellt, so ist eine weitere Aenderung nicht möglich, denn jede Aenderung erfordert jetzt entweder die Betätigung einer anderen Energie oder die Bildung einer zweiten Phase.

Die Möglichkeit, einen solchen Körper im Zustande einer einzigen Phase zu belassen, ist im allgemeinen *begrenzt*. Wenn man bei gegebener Temperatur den Druck erniedrigt, so wird sich aus einer Flüssigkeit oder einem festen Körper schliesslich ein Dampf bilden; ebenso wird durch Temperaturerniedrigung ein Gas flüssig und eine Flüssigkeit fest werden. Somit wird für jedes System, das aus einer einzigen Phase besteht, sich ein Gebiet von Drucken und Temperaturen bezeichnen lassen, innerhalb dessen es existieren kann. Derartige Gebiete brauchen nicht allseitig begrenzt zu sein; so wird man für Gase nach der Seite der hohen Temperaturen und niedrigen Drucke keine Grenzen ihres Zustandes erwarten, und ebensowenig bei festen Körpern nach der Seite der niedrigen Temperaturen und hohen Drucke. Aber nach gewissen Seiten hat jede Phase ihre Grenzen und die meisten dieser Grenzen sind uns bereits experimentell zugänglich.

Was geschieht nun an der Existenzgrenze irgend einer Phase? Die Antwort lässt sich ganz allgemein geben: *es entsteht eine neue Phase*. Somit grenzen die Existenzgebiete der verschiedenen Phasen, die sich auseinander bilden können, überall aneinander und die Grenzlinien dieser Gebiete stellen die gleichzeitigen Werte von Temperatur und Druck dar, bei denen zwei Phasen nebeneinander bestehen können.

Die Bedingung, dass zwei Phasen nebeneinander bestehen sollen, ist also gleichwertig mit dem Verzicht auf einen Freiheitsgrad. Gleichzeitig ist aber eine neue Veränderlichkeit oder Freiheit entstanden, nämlich das Verhältnis, in welchem die eine Phase in die andere umgewandelt worden ist. In dieser

Beziehung unterscheiden sich nun die verschiedenen Körper sehr wesentlich.

Während nämlich im allgemeinen bei der Umwandlung der einen Phase in die zweite die Eigenschaften beider Phasen eine stetige Aenderung erleiden, gibt es einzelne Körper, bei denen dies nicht der Fall ist. Wenn wir beispielsweise *Meerwasser* bei konstanter Temperatur in Dampf verwandeln, ändert sich während dieses Vorganges einerseits die Dichte des flüssigen Rückstandes um so mehr, je mehr Dampf wir entstehen lassen, andererseits ändert sich auch der Dampf, indem sein Druck und seine Dichte immer kleiner wird. Verwandeln wir dagegen *destilliertes Wasser* in Dampf, so bleiben sowohl die Eigenschaften des flüssigen Rückstandes wie die des entstehenden Dampfes während der ganzen Umwandlung unverändert.

Körper der ersten Art nennen wir *Lösungen*, solche der zweiten Art wollen wir *hylotrope* Körper nennen. Sie werden fragen, warum wir sie nicht *chemische Individuen* oder *Substanzen* nennen. Die Antwort ist, dass der Begriff der hylotropen Körper ein wenig weiter ist, als der des chemischen Individuums. Im übrigen aber ist in der Tat das wesentlichste Kennzeichen des chemischen Individuums das, dass bei seiner Ueberführung aus einer Phase in die andere sowohl der Rückstand wie die neue Phase während der ganzen Ueberführung ihre Eigenschaften nicht ändern. Alle Kennzeichen, welche wir für die Reinheit eines Stoffes besitzen, sowie alle Methoden, die wir für die Reinigung anwenden, kommen auf diese Eigentümlichkeit heraus, wie man sich beim Nachdenken über einzelne Fälle überzeugen kann.

Stellen wir in rechtwinkligen Koordinaten diese Verhältnisse dar, indem wir als Abszissen die in die zweite Phase übergeführten Bruchteile des untersuchten Körpers, als Ordinate seine unabhängige Variable (Druck oder Temperatur) nehmen, so erhalten wir im Falle des hylotropen Körpers das Bild einer horizontalen Geraden (Fig. 1). Ist dagegen der Körper nicht hylotrop, so erhalten wir im allgemeinen eine zwar stetige, aber nicht horizontal verlaufende Linie, die im übrigen sehr ver-

schiedene Formen haben kann. So wird beispielsweise verdünnte Schwefelsäure bei der Umwandlung in Dampf bei kon-

Fig. 1.

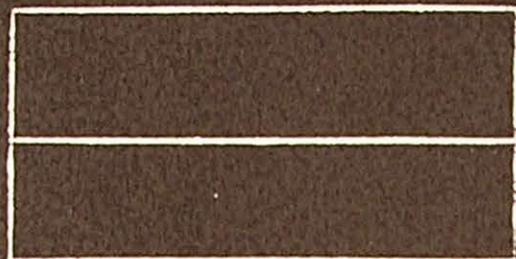
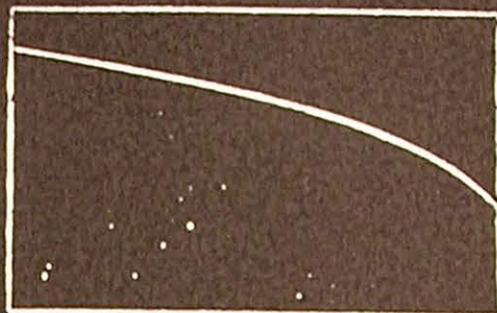


Fig. 2.



stanter Temperatur eine Linie von der Gestalt der Fig. 2 ergeben.

Wird eine andere Temperatur gewählt, so entsteht eine ähnliche Linie, die höher oder tiefer liegt, je nachdem die Temperatur höher oder tiefer ist. Ganz entsprechende Linien erhält man für die Verdampfungstemperaturen bei konstantem Druck oder die *Siedepunkte*, die *Erstarrungspunkte* u. s. w. Wir werden künftig meist die gegenseitige Umwandlung der flüssigen und dampfförmigen Phasen betrachten, weil hier die Verhältnisse am mannigfaltigsten sind, und wir daher keine Gefahr laufen, wesentliches zu übersehen.

Wie ändert sich nun eine Lösung bei der teilweisen Verdampfung? Die Antwort ist, dass der *Rückstand* immer *weniger flüchtig* sein muss als die ursprüngliche Lösung. Denn wäre dies nicht der Fall, so würde die Umwandlung der Lösung in Dampf bei gegebener Temperatur oder gegebenem Drucke explosiv erfolgen; dies soll aber ausgeschlossen sein, weil wir nur Gleichgewichtszustände betrachten.

Es kann hier vielleicht eingewendet werden, dass die Betrachtung hierdurch nicht nur auf Gleichgewichtszustände im allgemeinen, sondern insbesondere auf Zustände *stabilen* Gleichgewichts allein beschränkt werden soll. Dazu ist zu sagen, dass *labile* Gleichgewichte nur eine mathematische, keine physische

Existenz haben, und sich daher in unseren auf experimenteller Grundlage ruhenden Betrachtungen von selbst ausschliessen. Immerhin ist es erwähnenswert, dass in solchem Sinne die hylotropen Systeme Zustände *indifferenten* Gleichgewichtes darstellen.

Umgekehrt wird das Destillat, wenn wir es wieder in den flüssigen Zustand versetzen, notwendig flüchtiger sein, als die ursprüngliche Lösung war. Hieraus folgt, dass die Eigenschaften des Rückstandes und des Destillates im Diagramm bezüglich ihrer Zusammensetzung sich nach entgegengesetzten Richtungen ändern.

Nun können wir uns eine immer weiter fortgesetzte Scheidung in Rückstand und Destillat nach ihrer Flüchtigkeit vorgenommen denken, und es entseht hierbei die Frage, wohin ein derartiger Prozess führen wird. Zwei Antworten sind möglich. Es kann entweder der Rückstand immer höher, das Destillat immer niedriger sieden, so dass die Trennung zu keinem Ende führt, oder es werden schliesslich Rückstände und Destillate erhalten, deren Flüchtigkeit sich durch Wiederholung der Operation nicht weiter vermindern oder vermehren lässt. Den ersten Fall kann man als experimentell ausgeschlossen ansehen, denn es ist eine sehr allgemeine Erfahrung, dass es nicht möglich ist, an einem gegebenen Körper irgend eine Eigenschaft unbegrenzt zu steigern. Es muss also der zweite Fall eintreten. Wenn aber die Flüchtigkeit eines Destillates sich durch weiteres Destillieren nicht mehr ändern lässt, so setzt dies voraus, dass die ganze Menge dieses Destillates bei *konstanter Temperatur destilliert*, d. h. dass ein *hylotroper* Körper vorliegt. Das gleiche gilt für den Rückstand. Ferner ist es auch noch möglich, dass konstant siedende Zwischenprodukte sich beim Destillieren haben abscheiden lassen; deren Anzahl ist aber im allgemeinen endlich und meist nicht gross. Fassen wir alles zusammen, so kommen wir zu dem Ergebnis:

Lösungen lassen sich immer in eine endliche Anzahl hylotroper Körper trennen.

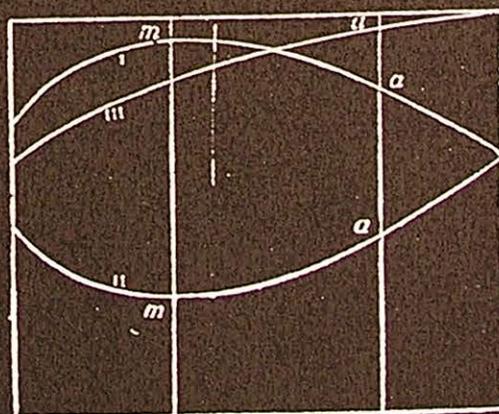
Eine weitere Erfahrung sehr grossen Umfanges zeigt, dass man aus diesen hylotropen Körpern wieder die Lösungen mit ihren ursprünglichen Eigenschaften zusammensetzen kann. Es ist allerdings noch nicht zweifellos bewiesen, dass dies *immer* möglich sein muss. Wir müssen daher unsere Betrachtungen auf den Fall beschränken, dass diese Voraussetzung zutrifft. Alsdann besteht eine *eindeutige* Beziehung zwischen den Eigenschaften der Lösungen und der Natur und dem Mengenverhältnis der hylotropen Stoffe, in die man sie zerlegen und aus denen man sie zusammensetzen kann, oder jede Lösung von bestimmten *Eigenschaften* hat auch eine bestimmte *Zusammensetzung*.

Wir können daher die Eigenschaften einer Lösung als eindeutige Funktion ihrer Zusammensetzung darstellen. Beschränken wir uns der Einfachheit wegen auf Lösungen mit *zwei* Bestandteilen, und tragen die Eigenschaften aller nach beliebigen Verhältnissen aus diesen Bestandteilen zusammensetzbaren Lösungen als Ordinaten auf die Zusammensetzung als Abszissen ab, so erhalten wir eine Kurve, die erfahrungsmässig *stetig* verläuft. Es ist dies ein besonderer Fall des allgemeinen Stetigkeitsgesetzes aller Naturerscheinungen.

So sind beispielsweise die Siedepunkte aller möglichen Lösungen aus zwei hylotropen Stoffen durch eine stetige Kurve darstellbar, welche von dem Siedepunkte des einen zu dem des anderen verläuft. Beschränken wir uns auf die einfachsten Fälle, so haben wir für diesen Verlauf die durch I, II und III bezeichneten, Fig. 3. Nehmen

wir eine beliebige Lösung, z. B. die durch die Abszisse *a* gegebene, so können wir aus dem Verlaufe der Kurve ihr Verhalten beim Sieden, d. h. bei der Bildung einer zweiten, gasförmigen Phase unter gegebenem konstanten Druck voraussagen. Denn da der Rückstand notwendig einen höheren Siedepunkt haben muss, so muss seine Zusammensetzung sich nach

Fig. 3.



seiner Zusammensetzung sich nach

der Seite ändern, nach welcher die Siedekurve ansteigt. Dies ist bei II und III nach rechts, bei I nach links der Fall. Die entgegengesetzte Abweichung zeigt die Zusammensetzung des Dampfes.

Wenden wir diese Betrachtung auf die Abszisse m der Kurve II und III an, so gibt sie keine Entscheidung. Denn da der Siedepunkt von II der höchste von allen möglichen ist, so kann er überhaupt nicht steigen, d. h. es gibt keine Veränderung, welche diese Lösung erfahren könnte. Sie muss sich deshalb wie ein hylotroper Körper verhalten.

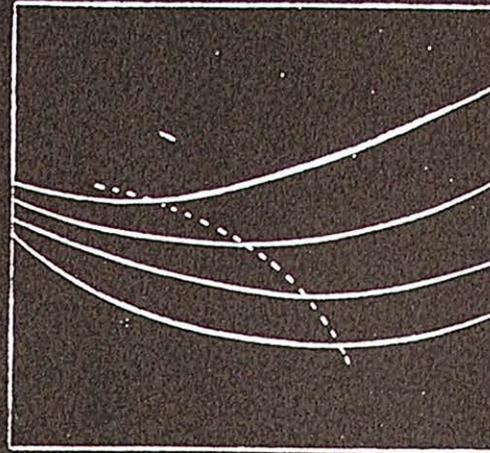
Die gleiche Betrachtung gilt für den Fall III. Hier ist die Lösung m die mit dem niedrigsten Siedepunkte. Da nun das Destillat immer niedriger sieden soll, als die ursprüngliche Lösung, eine solche Lösung aber überhaupt nicht vorhanden ist, so muss das Destillat den gleichen Siedepunkt haben, wie die Lösung, d. h. auch diese Lösung verhält sich hylotrop. Hieraus entnehmen wir den allgemeinen, von Konowalow und Gibbs gefundenen Satz, dass ein Maximum oder Minimum (ein ausgezeichneter Punkt) des Siedepunktes nur einer hylotropen Lösung angehören kann. Das gleiche gilt für den Dampfdruck, und es lässt sich leicht beweisen, dass ein gleicher Satz auch für den Uebergang zwischen fest und gasförmig wie zwischen fest und flüssig gilt.

Hier haben wir also einen anscheinenden Widerspruch: Lösungen waren nach der Definition solche Körper, die beim Uebergange in eine andere Phase *nicht* hylotrop sind, während eben von hylotropen Lösungen die Rede war. Der Widerspruch wird aufgehoben, wenn wir eine Reihe von Siedepunktskurven betrachten, welche bei verschiedenen Drucken aufgenommen worden sind. Wir finden alsdann, dass in den meisten Fällen die Abszisse des ausgezeichneten Punktes sich durch die Aenderung des Druckes verschieben lässt. Diese fundamentale Tatsache wurde zuerst durch Sir Henry Roscoe festgestellt und hat sich seitdem als ein sehr wichtiges Kriterium für den Begriff des chemischen Individuums erwiesen.

Zeichnen wir eine Anzahl von Siedepunktskurven, die verschiedenen Drucken entsprechen, untereinander, so erhalten wir

im allgemeinen das Bild Fig. 4, indem der Ort der ausgezeichneten Punkte irgend eine Kurve bildet. Als besonderer Fall ist unter den unendlich vielen Möglichkeiten der gegeben, dass dieser Ort durch eine vertikale Gerade dargestellt wird. Dann ist die Zusammensetzung vom Drucke unabhängig, und sowie dieser Umstand vorliegt, nennen wir den betreffenden Stoff ein chemisches Individuum.

Fig. 4.



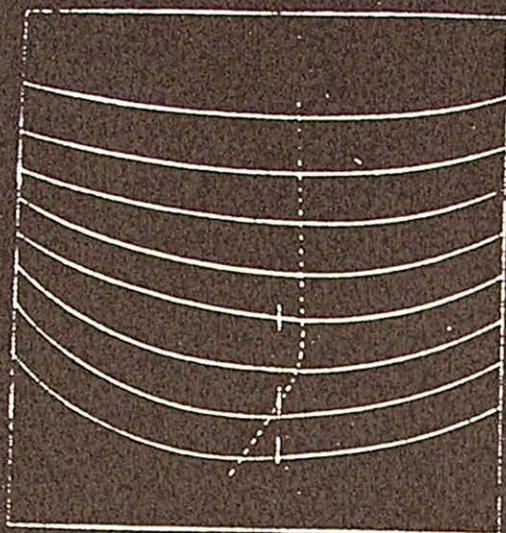
Wir sehen also, dass zwischen einer Lösung und einem chemischen Individuum ein Zusammenhang besteht; letzteres ist ein ausgezeichneter Fall der ersteren. Andererseits gewinnen wir eine vollständige Definition des chemischen Individuums; ein solches liegt vor, wenn ein Körper über ein endliches Gebiet von Temperaturen und Drucken hylotrope Phasen bildet.

Nun lassen sich erfahrungsmässig Körper mit dieser Eigenschaft sehr oft aus anderen derartigen Körpern nach Art der Lösungen zusammensetzen. Wenn dies der Fall ist, so folgt aus der eben gegebenen Definition des chemischen Individuums, dass diese Zusammensetzung nach einem bestimmten konstanten Verhältnis der Bestandteile erfolgen muss, welches innerhalb eines gewissen Umfanges unabhängig vom Drucke und von der Temperatur ist.

Hiermit ist das erste stöchiometrische Gesetz, das Gesetz der konstanten Proportionen, aus dem Begriff des chemischen Individuums abgeleitet. Wie Sie gesehen haben, ist diese Ableitung ausserordentlich einfach: die Art, wie man experimentell ein chemisches Individuum herstellt, bringt die Konstanz der Zusammensetzung mit Notwendigkeit mit sich.

Ueberschreitet man das Gebiet, in welchem die Beziehung der Hylotropie gilt, so nimmt der Körper die Eigenschaften einer Lösung an, d. h. er lässt sich durch die Bildung anderer Phasen in verschiedene Anteile sondern. Wir pflegen dann zu

Fig. 5.



sagen, dass sich die Substanz im Zustande des Zerfalles oder der Dissoziation befindet. Graphisch stellt sich dies so dar, dass der Ort der ausgezeichneten Punkte nicht mehr geradlinig vertikal verläuft, sondern eine seitliche Abweichung zeigt (Fig. 5).

Nun gibt es gewisse Substanzen, bei denen solche Uebergänge in ein Gebiet, wo sie sich wie Lösungen verhalten, noch nie beobachtet worden sind. *Solche Substanzen nennt man Elemente. Elemente sind mit anderen Worten Substanzen, welche unter allen bekannten Bedingungen nur hylotrope Phasen zu bilden vermögen.*

Hieraus geht hervor, dass sich alle beliebigen Stoffe schliesslich in Elemente zerlegen lassen müssen. Der allgemeinste Fall, der uns gegeben ist, ist der einer Lösung. Alle Lösungen lassen sich in eine endliche Anzahl von Bestandteilen zerlegen, wobei jede Lösung mindestens zwei solche Bestandteile gibt, die innerhalb eines gewissen Gebietes nur hylotrope Umwandlungen zeigen, also chemische Individuen sind. Diese verwandeln sich wieder bei Ueberschreitung ihrer Existenzgebiete in Lösungen, und diese lassen sich weiter in Bestandteile auflösen, bis schliesslich die letzten Bestandteile ihr Existenzgebiet über den ganzen Umfang der uns experimentell erreichbaren Zustände erstrecken. Die Tatsache, dass die Beziehung zwischen einer Lösung und ihren Bestandteilen eindeutig ist, führt zu dem Grundsatz, dass jede Verbindung nur auf eine Art in Elemente zerlegbar ist, und dies ist, zusammen mit der eben gegebenen Definition der Elemente, die Quelle des Gesetzes von der Erhaltung der Elemente, von der Tatsache, dass nie aus einem Element A ein Element B erhalten worden ist. In der Tat würde eine derartige Umwand-

lung der Voraussetzung widersprechen, dass ein Element ein Stoff ist, der nur hylotrope Phasen bilden kann.

Ich möchte an dieser Stelle einen Augenblick Halt machen, um einige geschichtliche Tatsachen zu erwähnen. Die Frage, ob man ausserhalb der Atomhypothese eine Erklärung für die stöchiometrischen Gesetze finden kann, ist bisher fast immer nur gestellt worden, um sie zu verneinen. Soweit meine Kenntnis reicht, hat sie nur ein einziger Mensch mit der Hoffnung bearbeitet, ein positives Resultat zu erreichen. Ich glaube nicht, dass Vielen von Ihnen sein Name bekannt sein wird: er heisst *Franz Wald* und ist Chemiker an den Eisenwerken zu Kladno in Böhmen. (Jetzt ist er Professor an der technischen Hochschule in Prag. 1910).

In den eben dargelegten Betrachtungen verdanke ich Wald zwei wesentliche Gedanken. Einerseits, dass die Definition der Begriffe Stoff und Element eine in gewissem Sinne willkürliche ist; sie hat die Aufgabe, einen kurzen Ausdruck für die Methoden unserer analytischen und synthetischen Tätigkeit zu geben. Während ursprünglich eine jede Lösung dasselbe Recht hat, betrachtet und untersucht zu werden, gelangen wir *durch unsere Trennungsmethoden* praktisch auf Stoffarten, die wir als Substanzen und Elemente bezeichnen. Der andere Gedanke, durch welchen Wald allen anderen Forschern einen richtigen Weg geöffnet hat, ist der, dass der Begriff der Phase allgemeiner ist als der des chemischen Individuums, und dass daher die Ableitung der stöchiometrischen Gesetze ohne weitere Hypothesen mit Hilfe dieses Begriffes ausgeführt werden muss. Ich weiss nicht, ob Wald die von mir angestellten Betrachtungen als in seinem Sinne liegend anerkennen wird; mir aber ist es ein unabweisliches Bedürfnis, an dieser Stelle jenem einsamen Forscher, der seit vielen Jahren unentwegt sein Ziel verfolgt, den Ausdruck meiner Hochachtung und meiner dankbaren Verpflichtung darzubringen.

Von den stöchiometrischen Gesetzen bleiben uns noch zwei abzuleiten, das der *multiplen Proportionen* und das der *Verbindungsgewichte*. Ich finde es zweckmässig, die Reihenfolge umzukehren, und erst das zweite Gesetz zu behandeln. Es be-

Ortinaid : Faraday lecture .

1904

lůvěrou ku l
lůvodu na př
znání princip
obě přítomné
tříštění věde
zevšeobecňov
tailní splynu
oborů v

5

Ostwald, Elemente u. Verbindungen.