

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 52.

28. Dezember 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schiebnitzstr. 11. **Chemnitz** **Sa.**, Brühl 14. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Straßburg I. E.**, Gießhausgasse 18/22. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5 1/2. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (8 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

I N H A L T:

F. Riedel: Chemische Grundbegriffe und Grundgesetze in antiatomistischer Darstellung 2113.

E. Kochs: Weitere Beiträge zur Berechnung des Schmelzbarkeitsgrades tonerdehaltiger Silikate 2122.

W. Vaubel u. O. Scheuer: Zur Frage der Bestimmung der Gerbsäure in Gerbstoffen 2130.

J. Hoffmann: Gewinnung von Borsulfid aus Manganborid 2133.

Sitzungsberichte.

Verhandlungen der 46. Jahresversammlung des deutschen Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern in Bremen 2134.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Marktbericht über Kampfer und Ätherische Öle 2135: — Bergbau und Hüttenwesen in Schweden 2136: — Handelsnotizen; — Dividenden 2137; — Dividendenschätzungen; — Aus anderen Vereinen: Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft; — Société chimique de Paris; — Personal- und Hochschulnachrichten; — Bücherbesprechungen 2138; — Patentlisten 2139.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Neu-York: E. H. Miller † 2141; — Bezirksverein Belgien: Nemes: Über die Bestimmung des Fluors in rohen und gerösteten Blenden und in den Röstgasen 2142; — R. Böhm: Berichtigung 2142; — Register 2148.

Chemische Grundbegriffe und Grundgesetze in antiatomistischer Darstellung.¹⁾

Von F. RIEDEL.

(Eingeg. d. 14./6. 1906.)

M. H.! Der technische Chemiker denkt und arbeitet in mancher Hinsicht anders als der wissenschaftliche Chemiker. Führt man letzterem eine neue, ihm unbekannte Reaktion vor, so ist seine erste Frage: Was entsteht hierbei? Er sucht die Reaktionsmasse in homogene, der Art nach aber verschiedene Anteile zu zerlegen, und sofern diese Anteile ihm nicht schon anderweitig bekannte Stoffe darstellen, setzt er diesen Zerlegungsprozeß fort, bis er auf bekannte oder auch unbekannte Stoffe von konstanter Zusammensetzung stößt. Das Schlußglied seiner Untersuchung ist sodann die Feststellung der Konstitution der etwa neu entdeckten chemischen Verbindung. Der wissenschaftliche Chemiker richtet also sein Augenmerk in erster Linie auf das Endprodukt der Reaktion, in zweiter erst auf diese selbst.

Beim technischen Chemiker ist der Sachverhalt gerade umgekehrt. Stellt sich ein wirtschaftliches Bedürfnis für irgend ein Produkt heraus, so ist seine erste Frage nicht: Welche Konstitution hat dieser Stoff? Ob beispielsweise Alkohol die Formel C_2H_5OH hat, ist ihm zunächst so gleichgültig wie dem Arbeiter, der ihn konsumiert. Vielmehr fragt er sich vor allem: Aus welchen anderen Stoffen und auf welche Weise und in welcher Ausbeute

entsteht der verlangte Stoff? Um diese Aufgabe zu lösen, bringt er die Ausgangsmaterialien systematisch in wechselnden Mengenverhältnissen zusammen, wiederholt die Versuche bei veränderter Temperatur eventuell auch geändertem Drucke, er verändert die Reihenfolge gewisser Operationen usw., kurz, er richtet sein Augenmerk in erster Linie auf seine Arbeitweise.

Erwägt man, daß es bei der Bildung der Grundbegriffe einer Wissenschaft wesentlich darauf ankommt, was man bei der Beobachtung der Fundamentalatsachen gedacht hat, so leuchtet es ein, daß die Grundbegriffe der Chemie andere werden müssen, wenn man das Produkt seiner Arbeitsweise oder diese selbst zum Ausgangspunkte seiner Betrachtungen macht. Die wissenschaftliche Chemie hat von jeher den Darstellungsmethoden chemischer Produkte insofern eine mindere Beachtung geschenkt, als sie diese als eine Nachahmung natürlicher Prozesse ansah, die auch rein mechanisch stattfinden könnten, eine Auffassung, die heute noch allgemein ist. Unbewußt ist damit aber auch die weitere Anschauung verknüpft, daß chemische Produkte, Elemente wie Verbindungen, eigentlich Produkte eines Schöpfungsaktes seien. Aufgabe der Chemie kann es hiernach nur noch sein, Elemente und Verbindungen rein darzustellen und zu zeigen, daß durch ihre Vermischung bzw. Reaktion miteinander alle übrigen Stoffe darstellbar seien.

Richtet man hingegen die Aufmerksamkeit auf das chemische Arbeitsverfahren selbst, wie es die technische Chemie von jeher getan hat, so gewinnt der Gedanke Raum, daß die entstehenden Produkte in ihren Eigenschaften von den willkürlichen und überlegten Handlungen des Experimentators ebenso abhängig sein müssen, wie etwa der Stuhl, der unter

¹⁾ Vortrag, gehalten am 30. 5. 06 im Hamburger Bezirksverein.

den Händen eines Tischlers entsteht. Bringen gewisse Maßnahmen Stoffe von variabler Zusammensetzung hervor, so gelingt es durch Einhaltung bestimmter anderer und, wie bekannt, oft langwieriger Operationen, Stoffe von konstanter Zusammensetzung herzustellen. Indem die Chemie nur letztere in ihr Studium einbezog, wurde sie zu einer Wissenschaft willkürlich ausgewählter Präparate. Hätte man von vornherein der Arbeitsweise eine für die Qualität der Endprodukte maßgebende Bedeutung beigemessen, so hätte die Chemie eine Theorie von Operationen werden müssen, in der nicht bloß das Zusammenführen der Stoffe, sondern auch ihre Trennung ebenso wie physikalische Eingriffe wesentliche Bestimmungsstücke hätten sein müssen¹⁾.

Eine solche Theorie, die den Bedürfnissen der chemischen Technik noch in einer ganz anderen Weise entgegenkäme als die übliche Konstitutionslehre, brauchte durchaus nicht auf der Atomhypothese aufgebaut zu sein. Ja, es wäre sogar zu wünschen, daß sie es nicht wäre. Denn obschon die Atomhypothese der Wissenschaft so außerordentliche Dienste geleistet hat wie kaum eine andere, so mehren sich doch jetzt die Stimmen, die immer wieder darauf hinweisen, daß eine weitere Ausnutzung derselben den Fortschritt der Wissenschaft jetzt eher zu hemmen als zu fördern scheine. Jedenfalls sind es Zweifel an der Nützlichkeit der Atomhypothese gewesen, die einen mit den theoretischen Ergebnissen der modernen Chemie völlig vertrauten Techniker, F. Wald, veranlaßt haben, nach hypothesenfreien Denkmitteln zu suchen, die den atomistischen Methoden nicht bloß ebenbürtig, sondern womöglich überlegen sind. Die Aufgabe, die sich Wald gesteckt hat, ist offenbar eine überaus schwierige; denn es handelt sich darum, an Stelle von Anschauungen, die uns durch Erziehung, Angewöhnung, vielleicht auch Vererbung in Fleisch und Blut übergegangen sind, und deren Geschichte bis ins graue Altertum zurückreicht, völlig neue zu setzen. In seinen ersten Arbeiten²⁾ geht Wald noch von der Voraussetzung aus, daß die Begriffe Element und Verbindung, Bestandteil und Zusammensetzung für die Chemie unentbehrliche sind. Später hat er aber die Frage aufgeworfen: „Ist es wirklich notwendig und zweckmäßig, diese Begriffe in der zukünftigen hypothesenfreien Chemie beizubehalten?“ und hat sie aus Gründen, die ich Ihnen gleich vortragen werde, verneint.

Die einfachsten Reaktionen, die wir kennen, lassen sich durch die Gleichung ausdrücken:

1) $a = b$.

Hierher gehört z. B. die Verwandlung von Eis in Wasser, von Wasser in Dampf, die Umwandlung von gelbem in roten Phosphor, von monoklinem in rhombischen Schwefel, von Sauerstoff in Ozon usw.

¹⁾ F. Wald, Über die Mannigfaltigkeit chem. Erscheinungen, Ostwald, Annalen der Naturphilosophie (Ann. Nphil.) **2**, 120 (1903).

²⁾ F. Wald, Genesis usw., Z. f. physik. Chem. **18**, 337 (1895); Chemische Proportionen I. c. **22**, 253 ff (1895); **23**, 76 ff (1897); Phasenregel und physikalische Eigenschaften chem. Verb. I. c. **24**, 315 (1897); Verbindung u. Substitution, I. c. **25**, 525 (1897); Elementare chem. Betrachtungen, I. c. **24**, 633 (1898); Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie, I. c. **26**, 77 (1898).

Gehen diese Umwandlungen noch ziemlich direkt vor sich, so gibt es wieder andere, wo dazu ein längerer Umweg nötig ist, wie es z. B. die Umwandlung von Kohlenstoff in Diamant beweist. Daß trotzdem die Gleichung 1) keine Allgemeingültigkeit besitzt, wissen wir. Mehr als 1000 Jahre hat sich ja die Alchemie vergeblich bemüht, jeden Stoff in jeden anderen, insbesondere jeden Stoff in Gold zu verwandeln. Da ihr dies niemals gelang, brach sich schließlich die Überzeugung Bahn, daß die Aufgabe unlösbar sei. Dadurch wurde zwar die Wissenschaft wieder um ein Problem ärmer, dafür aber um eine Erkenntnis von großer Tragweite reicher. Hatte man vordem jede denkbare Umwandlung auch für eine mögliche gehalten, so mußte man jetzt genau unterscheiden zwischen solchen, die ausführbar waren, und solchen, die es bisher ganz sicher nicht waren. Man suchte nach einem prägnanten Ausdruck dieser Tatsachen und fand ihn in der Annahme wesentlich, also elementar verschiedener Stoffe. Dadurch, daß die Elemente unter sich zu Verbindungen zusammentraten, erhielt man eine vortreffliche Erklärung dafür, warum die verschiedenen Stoffe verschiedene Eigenschaften zeigten, und nur einzelne einer gewissen gegenseitigen Transmutation fähig waren. Ihre Zusammensetzung war dafür verantwortlich zu machen.

In der Angst nun, man könne wieder in den alchemistischen Irrtum der völligen Transmutation zurückfallen, beging man unbewußt einen folgeschweren Denkfehler.

Man schloß nicht nur, daß chemisch verschiedene zusammengesetzte Stoffe auch in jeder anderen Hinsicht verschieden seien, sondern man folgerte auch umgekehrt, daß Stoffe von wesentlich verschiedenen Eigenschaften auch immer eine verschiedene Zusammensetzung haben müßten. Beobachtete man, daß aus einem Stoffe *a* nur ein anderer *b* wurd, entsprechend der Reaktionsgleichung 1), so sagte man sich schon: *a* ist identisch mit *b*, anstatt korrekter zu schließen: aus *a* entsteht *b*, oder aus *a* wird *b*³⁾. Damit wurden aber im Prinzip alle Fälle von Isomerie gelegnet und der Begriff „Verbindung“ oder „Zusammensetzung“ unter der Voraussetzung konzipiert, daß es solche Erscheinungen überhaupt nicht gäbe. Da kam das Jahr 1828. Wöhler stellte durch Erhitzen von cyansaurem Ammonium Harnstoff her und wies durch Verbrennungsversuche nach, daß beide Stoffe trotz ihrer totalen Verschiedenheit unzweifelhaft identische Zusammensetzung haben. Die Chemie, die alle früher beobachteten Isomeriefälle zuerst gelegnet, dann stillschweigend ad acta gelegt hatte, sah sich durch den neuen Fall veranlaßt, zur Isomeriefragestellung zu nehmen. Aber sie war zunächst ratlos. Die einfache und natürliche Erklärung: aus cyansaurem Ammonium entsteht Harnstoff durch Zufuhr von Wärme, war ihr nach Konzeption des Begriffes „Zusammensetzung“ nicht mehr zugänglich. Die Feststellung, es gibt wesentlich verschiedene Stoffe von gleicher Zusammensetzung, schien ein Rückfall in die Alchemie zu sein und widersprach zudem der Begriffsbestimmung, daß es nur auf

³⁾ F. Wald, Die wichtigsten chem. Grundbegriffe, Ann. Nphil. **1**, 197 ff. (1902).

die Zusammensetzung ankommt, wenn Stoffe verschiedene Eigenschaften haben.

Man bemerkte also gar nicht, daß man mit den vorhandenen Grundbegriffen die Erscheinung deswegen nicht erklären konnte, weil eben diese Grundbegriffe unter der stillschweigenden Voraussetzung geschaffen worden waren, daß sie solche Erscheinungen überhaupt nicht erklären sollten. Schließlich fand man die Formel, die aus der Verlegenheit half, indem man sich sagte: Gleich zusammengesetzte Stoffe können doch verschiedene zusammengesetzt sein. Dieser Satz enthält für jeden Laien einen Blödsinn, nur nicht für diejenigen, die in den Irrgarten der Atomhypothese geraten sind, und das sind wir Chemiker. Mit Mühe und Not erkennt wohl der eine oder andere, daß man hier dem Worte Zusammensetzung zweierlei Bedeutung unterlegt; das ist aber auch alles. Hätte man damals mehr Nachdruck auf die Arbeitsweise gelegt, anstatt bloß das Reaktionsendprodukt ins Auge zu fassen, so hätte man, wie Wald bemerkt, sich sagen müssen, daß die Grundvorstellung, die Eigenschaften eines Stoffes hingen nur von seiner Zusammensetzung ab, falsch sei, daß es absurd sei, zu verlangen, zwei Stoffe sollten deswegen in allen Eigenschaften übereinstimmen, bloß weil ihre Verbrennungen ein übereinstimmendes Resultat liefern. Beim Suchen nach realen Gründen hätte man sicher erkannt, daß auch die Bildungsweise eines Stoffes einen maßgebenden, wenn nicht ausschließlichen Einfluß auf die entstehenden Produkte ausübt.

Wir haben bisher den chemisch allereinfachsten Fall betrachtet, daß aus einem Stoffe ein anderer entsteht, und hatten gesehen, daß wir uns von dem Begriffe Zusammensetzung emanzipieren können, indem wir die Gleichung $a = b$ lesen, aus a wird b . Nichts hindert uns, den gleichen Gedankengang auf jede noch so komplizierte Reaktion anzuwenden. Ist z. B. eine solche von der Form:

$$a + b = c + d$$

gegeben, so lautet dieselbe, auf Null reduziert:

$$2) \quad a + b - c - d = 0$$

Verstehen wir unter den positiven Stoffen die verschwindenden, unter den negativen die entstehenden, so können wir die Gleichung 2) in die Worte fassen: Der Stoff c entsteht neben d aus den Stoffen a und b .

Ist eine ganze Reihe von Reaktionsgleichungen mit n reagierenden Stoffen gegeben, so kann man so viele derselben als Unbekannte auffassen, als Gleichungen vorhanden sind, und sie durch die übrigen Stoffe — ihre Zahl möge g sein — ausdrücken. Wir haben dann $n-g$ Gleichungen. Voraussetzung hierbei ist, daß die Gleichungen voneinander unabhängig sind, d. h. daß nicht einzelne dadurch zustande gekommen sind, daß man irgend zwei oder mehrere andere Gleichungen vorher addiert oder subtrahiert hat. Durch einfache algebraische Umformungen nimmt dann das ursprüngliche Gleichungssystem die Gestalt an:

$$3) \quad \begin{array}{l} a_1 + b_1 + c_1 + \dots + g_1 + h_1 \\ a_2 + b_2 + c_2 + \dots + g_2 \\ \vdots \\ a_n + b_n + c_n + \dots + g_n \end{array} = 0 \quad \begin{array}{l} \\ + i_2 \\ \vdots \\ + n_n = 0 \end{array}$$

Wie man sieht, wiederholen sich in jeder Gleichung die Stoffe $a, b, c \dots g$, während jeder andere Stoff ($h, i \dots n$) nur einmal vorkommt.

Das Vorzeichen der Stoffe $a, b, c \dots g$ kann sowohl + als — sein. Ihre Wahl ist ziemlich willkürlich, und man kann, muß aber nicht die Wahl so treffen, daß $a, b, c \dots g$ alle gleiches Vorzeichen haben. Der Sachverhalt tritt hier sehr deutlich zutage. Ein Stoff besteht nicht aus anderen, sondern er besteht aus gewissen Substanzen — Stammsubstanzen hat sie Wald getauft — neben anderen Stammsubstanzen; eventuell entsteht er aus entsprechend gewählten Stammsubstanzen allein, ohne daß andere Stammsubstanzen daneben entstehen. In diesem Falle decken sich die Begriffe Stammsubstanzen und Bestandteile. Aber man kann deshalb doch nicht behaupten, daß ein Stoff aus anderen besteht. Von der Existenz eines Stoffes in einer Verbindung finden Sie hier also keine Spur. Auch gibt es nach dieser Betrachtungsweise keine zusammengesetzten Stoffe, weil wir gar keinen Anlaß haben, von Bestandteilen zu reden. Es gibt keine sogenannten chemischen Verbindungen — es gibt auch keine Elemente. Die Frage nach den Elementen wird völlig gegenstandslos; denn wir haben gar keinen Grund mehr, zwischen Elementen und Verbindungen zu unterscheiden.

M. H.! Durch Erwägungen mehr erkenntnistheoretischer Art sind wir mit Wald soeben zur Überzeugung gelangt, daß die Begriffe Bestandteil und Zusammensetzung nicht absolut notwendig sind, um die chemischen Tatsachen zu beschreiben. Wir haben ferner eingesehen, daß Elemente nicht durch einen besonderen Adel vor den chemischen Verbindungen ausgezeichnet sind. Zu diesem Resultat war Wald allerdings schon früher durch mehr technische Überlegungen vorgedrungen. In seiner ersten Arbeit vom Jahre 1895, die den planmäßigen Angriff auf die Atomistik einleitet, weist er darauf hin, daß sich in der Chemie ein Gedankengang vollzogen hat, den die Menschen auch sonst beschreiten, um sich in der Flucht der Erscheinungen zurecht zu finden. Nicht das Veränderliche wird vom Geiste zuerst gesucht und erfaßt, sondern das relativ Beständige und Unveränderliche. Gibt eine Flüssigkeit, mit einer anderen versetzt, einen Niederschlag, dann gießt man von letzterer so viel zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Entwickelt ein Körper beim Erhitzen ein Gas, so wird er so lange erhitzt, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Man destilliert, fraktioniert und filtriert, man kühl ab und kristallisiert, bis Stoffe von beständigen Eigenschaften entstehen. Alle Waschereien und Abdampfereien verfolgen den gleichen Zweck. Nicht die Natur schafft auf Grund von Spezialgesetzen chemische Individuen, sondern der Chemiker ist es mit seiner Arbeitsweise, der alles Veränderliche so lange verändert, bis es nichts mehr zum verändern gibt.

Ostwald hat diesen Waldschen Gedanken mit großer Lebhaftigkeit aufgegriffen und im einzelnen weiter durchgeführt. Wir wollen mit ihm Gebilde betrachten, die aus einer Flüssigkeit und ihrem Dampfe bestehen. Indem wir Wärme zuführen, verdampft die Flüssigkeit. Im allgemeinen ändert sich hierbei die Qualität oder, wenn Sie wollen, die Zusammensetzung des Rückstandes, wie

es die Destillation des wässerigen Alkohols zeigt. In anderen Fällen, wie beim Wasser, tritt aber eine Qualitätsänderung weder des Rückstandes noch des Destillats ein. Hält man den Druck konstant, so bleibt auch die Temperatur konstant, und die ganze Umwandlung geht im indifferenten Gleichgewicht vor sich. Ostwald nennt Stoffe, die sich so verhalten, hylotrop, alle übrigen, die das Verhalten von wässerigem Alkohol zeigen, Lösungen. Verschiedene hylotrope Stoffe können bezüglich ihrer Qualität alle möglichen Grade der Beständigkeit zeigen.

So siedet eine wässerige Salzsäure mit 20% HCl bei Normaldruck bei 110° und ist dabei hylotrop, d. h. Destillat und Rückstand haben die gleiche Zusammensetzung. Sobald man aber den Druck auch nur um ein kleines ändert, ändert sich die Siedetemperatur, und Destillat und Rückstand sind nicht mehr von gleicher Zusammensetzung. Der vorher hylotrope Stoff erwies sich jetzt als Lösung. Man muß die Verdampfung unter den neuen Verhältnissen erst eine Zeit vor sich gehen lassen, ehe der Rückstand seine Zusammensetzung so weit geändert hat, daß auch das Destillat seine Zusammensetzung aufweist. Dann ist die Lösung wieder zu einem hylotropen Stoffe geworden.

Dagegen kann man beim Wasser innerhalb weiter Grenzen den Druck und damit seine Siedetemperatur ändern, es bleibt immer hylotrop.

Stoffe, die innerhalb eines endlichen Temperatur-Druckgebietes merklich hylotrop sind, nennen wir chemische Individuen. Für solche, die es nur bei bestimmten Drucken und Temperaturen sind, haben wir keinen Namen. Sie bilden den Übergang zu allen übrigen homogenen Mischungen, die niemals hylotrop sind.

Auch aus der Ostwaldschen Darstellung geht klar hervor, wie man zu chemischen Individuen gelangt. Man fraktioniert eine Lösung so lange, bis sie in hylotrope Anteile zerlegt ist. Sind diese Anteile hylotrop im Sinne der konstant siedenden Salzsäure, so werden sie bei anderen Temperaturen weiter fraktioniert, bis sie in Anteile zerfallen, die hylotrop wie das Wasser sind. Ist das erreicht, so sind die chemisch reinen und nicht mehr veränderlichen Präparate fertig. Wir können uns also wieder einprägen: Nicht die Natur, sondern der Chemiker fabriziert die chemischen Individuen. Ab und zu finden allerdings auch in der Natur Vorgänge statt, die denen im Laboratorium ähneln, dann ist natürlich das Resultat auch ein ähnliches.

M. H.! Der von Wald glücklich erschauten Gedanke, daß auch auf chemischem Gebiete zwischen der Arbeitsweise und dem dadurch hervorgebrachten Arbeitsprodukte ein ebenso inniger Zusammenhang besteht, wie wir das auch sonst im täglichen Leben zu beobachten Gelegenheit haben, eine Auffassung, die uns Technikern ganz besonders natürlich erscheint, weil sie uns unbewußt in Mark und Bein übergegangen ist, dieser Gedanke hat es nun Wald ermöglicht, das jüngste aller chemischen Grundgesetze in einer sehr einfachen Weise herzuleiten. Ich meine das Phasengesetz oder, wie man auch unkorrekter sagt, die Phasenregel von Gibbs⁴⁾.

⁴⁾ F. Wald, Neue Ableitung der Gibbs'schen Phasenregel, Ann. Nphil. = 3, 283 (1904).

Unter einer Phase verstehen wir jeden homogenen Stoff, gleichgültig ob er fest, flüssig oder gasig ist, ob einfach, veränderlich oder konstant zusammengesetzt. So sind Quecksilber, Kochsalzlösung und Wasser je ein Beispiel für eine einfache, eine veränderliche und ein konstant zusammengesetzte flüssige Phase. Dagegen ist Mörtel ein Phasensystem aus Kalk, Sand und Wasser, die Milch ein System aus einer Lösung mit suspendierten mikroskopischen Fettkugeln, das Raumerfüllende einer Bleikammer oberhalb der Bodensäure ein System aus einem Gasgemisch und zerstäubter Flüssigkeit.

Sein Studium beginnt der Chemiker mit einzelnen Phasen. Die allerersten Veränderungen, die er damit vornimmt, bestehen meist immer darin, daß er sie dem Einfluß wechselnder Temperatur oder Druckes aussetzt. Veränderungen oder, wie man auch sagt, Variationen dieser physikalischen Umstände heißen unabhangig, wenn ihre Ausführung ausschließlich von der Willkür des Experimentators abhängt. In vielen Fällen sind gleichzeitige willkürliche Veränderungen von Druck und Temperatur nicht möglich. Erhitzt man beispielsweise Wasser im Vakuum eines Barometers, so entspricht jeder willkürlich erteilten Temperatur ein von der Natur gegebener, also von der Temperatur abhängiger Druck. Schreibt man umgekehrt vor, daß das Wasser einen bestimmten Dampfdruck haben soll, so muß ihm eine bestimmte Temperatur erteilt werden. Im letzteren Falle ist der Druck unabhangig, die Temperatur eine abhängige Variation. Vorher war es umgekehrt.

Bringt man mehrere Phasen zusammen, z. B. KCl, NaNO₃ und H₂O, kurz, Salze und Wasser, so ist es eine sehr häufige Erscheinung, daß sie infolge ihrer innigen Berührung vollständig verschwinden, und es zur Bildung einer einzigen neuen Phase kommt.

In diesem Falle lehrt die Erfahrung, daß man unter sonst gleichen Verhältnissen die Gewichtsmengen der Ausgangsphasen beliebig vergrößern oder verkleinern darf, ohne daß sich die Eigenschaften des Produktes mit Ausnahme des Gesamtgewichts ändern. Sind also n Ausgangsstoffe oder -phasen zur Bildung einer neuen Phase — also eines zusammengesetzten homogenen Stoffes — erforderlich, so gibt es außer den physikalischen Variationen (den Veränderungen von Druck und Temperatur) noch n Gewichtsvariationen. Beachtet man, daß sich aus n Dingen $n-1$ Verhältnisse bilden lassen, so kann man dem eben skizzierten Sachverhalt auch die Wendung geben, daß dem Experimentator zur Bildung einer einzigen Phase aus n Stoffen $n-1$ Mischungsverhältnisse derselben oder $n-1$ Qualitätsvariationen zur Verfügung stehen. Dazu kommt dann noch eine Variation, die das Gesamtgewicht der Phase betrifft, sowie die beiden physikalischen Variationen. Im ganzen kann man also auf $n+2$ -fache Weise auf die Natur einwirken, oder, was dasselbe ist, wir können mit der Phase $n+2$ Operationen vornehmen (elektrische und sonstige physikalische Einwirkungen sollen absichtlich ausgeschlossen bleiben). Wir machen nun die durch die Erfahrung gestützte Voraussetzung, daß die betrachtete Phase immer wieder die nämliche wird,

wenn man nach allen möglichen Veränderungen derselben, die $n + 2$ Parameter auf ihren Anfangswert bringt. Auch soll die Zeit, während welcher die Phase sich selbst überlassen bleibt, auf diese ohne Einfluß sein.

Ein Beispiel! 1 kg einer bestimmten Kochsalzlösung kann verschiedenen Änderungen unterworfen werden. Man kann es konzentrieren und verdünnen, erhitzten, abkühlen, einem höheren oder niederen Drucke als dem obwaltenden aussetzen; man kann die Menge der Lösung vermehren oder vermindern, wie man will; bringt man aber das Verhältnis $\text{NaCl} : \text{H}_2\text{O}$ auf das anfängliche zurück, stellt das Gesamtgewicht, Druck und Temperatur auf die Anfangswerte wieder ein, so hat man auch 1 kg der anfänglichen Kochsalzlösung wieder. Nicht immer allerdings ist es gleichgültig, auf welchem Wege die Bildung einer Phase erfolgt ist. Diese seltenen Fälle sollen aber von der Betrachtung ausgeschlossen sein.

Sehr häufig ist es möglich, aus denselben Ausgangsphasen mehrere neue herzustellen. Ihre Zahl möge r betragen. Solange man die getrennten Phasen betrachtet, muß man sagen, daß eine jede $n + 2$ Einwirkungen, alle zusammen also $r(n + 2)$ Einwirkungen ausgesetzt werden können. Bringt man sie aber miteinander in Berührung, dann reagieren sie sehr häufig miteinander. Nicht bloß daß sich ihre Einzelgewichte ändern, auch ihre Qualität, sogar ihre Zahl kann sich ändern. Setzen wir voraus, daß der Zustand des Phasensystems unabhängig von der Zeit und seinem Bildungswege ist, denn hat dasselbe, als Ganzes betrachtet, auch nur $n + 2$ Angriffspunkte für den Experimentator, und wir können nicht mehr als $n + 2$ unabhängige Operationen mit ihm vornehmen.

Unter den gemachten Prämissen müssen ja die sich berührenden oder, wie man auch sagt, koexistierenden Phasen gleichen Druck und Temperatur haben. Auch muß jede Zufuhr irgend eines Ausgangsstoffes in irgend eine Phase sich in jeder Phase bemerkbar machen. Das Phasensystem als solches hat also nicht den Reichtum an Veränderungsmöglichkeiten wie die getrennten Phasen für sich. Von den ursprünglichen $r(n + 2)$ möglichen Einwirkungen auf die r getrennten Phasen weist ein System aus denselben r Phasen, wie man auf den ersten Blick erkennt, zum mindesten noch $r + 2$ auf, indem man nicht bloß Druck und Temperatur, sondern auch das Gewicht jeder der r Phasen zu ändern vermag. Aber diese Variationen sind nicht die einzige übrig gebliebenen. Wir können ja mit dem System $n + 2$ Operationen vornehmen, und so müssen zu den $p = 2$ physikalischen und r Phasengewichtsvariationen noch weitere q Variationen treten, so daß die Beziehung besteht:

$$4) \quad r + p + q = n + 2.$$

Ich will hinfür für das schleppende Wort Phasengewicht die Abkürzung PG gebrauchen und demzufolge auch von PG-Variationen reden. Die unbekannten q Variationen müssen naturgemäß Qualitätsvariationen sein, da es außer den Veränderungen der physikalischen Umstände und der Phasengewichte keine anderen Variationen gibt. Faßt man $p + q$ als eine Unbekannte v , so geht Gleichung 4 über in:

$$5) \quad v = n + 2 - r,$$

und dies ist die berühmte Phasenregel von Gibbs. Sie gilt natürlich nur unter den gemachten Voraussetzungen, bezieht sich also in der üblichen Ausdrucksweise auf Gleichgewichtszustände.

Ich will zunächst an einigen Beispielen dieses Grundgesetzes erläutern. Angenommen wir hätten zwei Stoffe, Chilesalpeter und Wasser und wollen damit Versuche machen. Dazu sei uns ein Gefäß gegeben mit solchen Vorrichtungen, daß wir seinem Inhalt mit Leichtigkeit jeden gewünschten Druck und jede beliebige Temperatur erteilen können. Andere physikalische Einwirkungen wollen wir der Einfachheit halber nicht vornehmen. Was können wir nun alles machen? Nach den Waldschen Überlegungen können wir unter den gemachten Voraussetzungen mit n Stoffen $n + 2$, in unserem Falle also vier, unabhängige, d. h. willkürliche Operationen ausführen. Erstens können wir NaNO_3 in den Topf bringen, dann können wir Wasser hineintun, worauf die Stoffe reagieren, schließlich können wir Druck und Temperatur beliebig einstellen. Wieviel Phasen auch immer bei der Reaktion entstehen mögen, mehr als vier Einwirkungen gibt es nicht. Haben wir über ihre Größe verfügt, dann ist auch in Abhängigkeit davon die Quantität und die Qualität dessen, was im Reaktionsgefäß entsteht, eindeutig bestimmt. Nun kommt es ganz auf unsere Maßnahmen an, ob wir aus unseren beiden Ausgangsstoffen eine, zwei oder mehrere Phasen entstehen lassen. Die Phasenregel sagt uns dann für jedes Gebilde, welche Arbeitsweisen zu je vier Operationen wir vornehmen können, um dieses zu verändern.

Wir wollen nun die einzelnen Fälle betrachten:

1. Es sei nur eine flüssige Phase, also Salpeterlösung vorhanden. Damit sie für sich allein, ohne Ausscheidung von Dampf und Salz, besteht, dürfen Druck und Temperatur gewisse Werte nicht überschreiten. Innerhalb ihres Existenzgebietes können wir aber Druck p , Temperatur t , das Mischungsverhältnis m von $\text{NaNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$, sowie das Phasengewicht PG beliebig ändern. Das sind vier Operationen.

2. Das System besteht aus zwei Phasen, der Salpeterlösung und Dampf. Dann gibt es eine Qualitäts-, zwei physikalische und zwei Phasengewichtsvariationen. Das sind im ganzen fünf variable Größen. Von diesen können aber nur je vier auf einmal unabhängig, d. i. willkürlich gewählt werden. Praktisch sind demnach nur folgende Fälle realisierbar:

- a) $p t (\text{PG})^1 (\text{PG})_2$
- b) $p m (\text{PG})^1 (\text{PG})_2$
- c) $m t (\text{PG})^1 (\text{PG})_2$
- d) $p t m (\text{PG})^1$
- e) $p t m (\text{PG})_2$.

Mit Worten: Wenn wir auf die Mengen, in welchen die beiden Phasen vorhanden sind, keinen Wert legen, so können wir nach a) Druck und Temperatur willkürlich verändern, und die Phasen werden ruhig weiter koexistieren. Indem wir bei vorge schriebenen Drucke die Temperatur erhöhen, verdampft Wasser aus der Lösung, und die Zusammensetzung der Lösung ändert sich solange, bis wieder Gleichgewicht ist. Erhöhen wir bei gegebener Temperatur den Druck, dann kondensiert sich wieder Dampf, und zwar so lange, bis die Lösung, die unter

den neuen Verhältnissen erforderliche Gleichgewichtszusammensetzung erreicht hat. Dagegen ist es ganz unmöglich, die Zusammensetzung der Lösung willkürlich zu ändern, wenn wir bereits Druck, Temperatur und den beiden Phasengewichten bestimmte Werte erteilt haben. Jeder gewaltsame Versuch würde ebenso zum Verschwinden einer Phase führen, wie wenn wir im Falle b) die Temperatur oder im Falle c) auch noch den Druck willkürlich ändern wollten. Immer kämen wir dann auf einen der Fälle d) oder e). Nur die unter a), b) und c) aufgezählten Arbeitsweisen sind mit dem Bestande des Systems verträglich, während die Maßnahmen d) und e) das Zweiphasensystem in ein Einphasensystem überführen.

3. Das System besteht aus festem Salz und Lösung. Auf diesen Fall haben wir wesentlich dieselben Überlegungen anzuwenden wie soeben. Ich will sie daher nicht alle wiederholen. Nur den Fall 2a) will ich hervorheben, weil er ein größeres Interesse besitzt. Wählen wir Druck, Temperatur und die beiden Phasengewichte willkürlich, so ist das Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe, also die Zusammensetzung der Lösung abhängig variabel. Erwärmten wir das System bei vorgeschriebenem Drucke, so muß sich die Lösung ändern, im gegebenen Falle also Salpeter in Lösung gehen. Dasselbe muß aber auch geschehen, wenn wir bei beliebiger Temperatur den Druck erhöhen. Diese Tatsache war bekanntlich lange bezweifelt worden.

4. Das System besteht aus drei Phasen: aus Salz, Lösung und Dampf. Jetzt erscheinen sechs Variationen möglich, nämlich eine Qualitäts-, zwei physikalische und drei Phasengewichtsvariationen. Unabhängig wählbar sind jedoch nach wie vor nur je vier auf einmal. Dies gibt nach den Regeln der Kombinatorik 15 verschiedene Arbeitsweisen. Betrachten wir nur die Fälle, in denen die drei Phasen immer vorhanden sind, ihre Mengen also als beliebig oder unabhängig anzusehen sind, so sagt uns die Phasenregel, daß wir bei vorgeschriebenem Drucke eine ganz bestimmte Temperatur einhalten müssen und NaNO_3 und H_2O in einem ganz bestimmten Verhältnis in unser Reaktionsgefäß bringen müssen, damit das System als solches erhalten bleibt. Legen wir aber die Temperatur fest, so ist der Druck und die Zusammensetzung der Lösung (das Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe) eindeutig bestimmt. Schließlich könnte noch die Bestimmung getroffen werden, daß die Lösung eine bestimmte sein soll. Wie man erkennt, ist dieser Forderung nur bei einem Drucke und einer Temperatur zu genügen, die von der Qualität der Lösung abhängen.

5. Das System besteht aus Eis, Salz, Lösung und Dampf. Bei beliebigen Mengen der koexistierenden Phasen müssen Druck, Temperatur und Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe je einen ganz bestimmten Wert haben, damit sie existieren können. Eine Freiheit in der Wahl gibt es dann nicht mehr.

Diese Beispiele mögen genügen, um eine Vorstellung von dem Inhalte der Phasenregel zu geben. Wie sie sehen, gestattet sie nur qualitative Schlüsse, nicht aber quantitative. Der Umfang ihrer Anwendbarkeit und das Maß an Einsicht, das sie

gerade bei komplizierten Gleichgewichten gewährt, ist ebenso groß, wie ihre Einfachheit verblüffend ist.⁵⁾

Bei der Ableitung der Phasenregel werden Sie bemerkt haben, daß ich immer von den Stoffen gesprochen habe, aus welchen die Phasen entstehen können. Solange man jede Phase einzeln aus den Ausgangsphasen herstellen kann, könnte man diese als die Bestandteile der Phasen bezeichnen. In diesem Falle würde das „n“ in der Gleichung 5) der Phasenregel nicht bloß als die Zahl der Ausgangsstoffe, sondern auch als die Zahl der Bestandteile gedeutet werden können, und ein Begriff wäre durch den anderen ersetzbar. Eine Notwendigkeit hierzu liegt aber nicht vor. Übrigens gibt es viele Fälle, wo dies auch nicht angängig ist. Doch will ich hierauf nicht eingehen und mich mit dem Hinweis auf die Originalarbeit Walds begnügen.

Für denjenigen, der sich mit Anwendungen der Phasenregel beschäftigt, ist eine genaue Definition der „unabhängigen Bestandteile“ sehr erwünscht. Wald nennt sie gelegentlich erkennbare Bestandteile. Zu verstehen sind darunter diejenigen, die hinreichend und notwendig sind, um jede Phase einzeln darzustellen. Ihre Wahl ist, wie sie hieraus entnehmen können, einigermaßen beliebig. Nur ihre Zahl ist eindeutig bestimmt.

Formen wir Gleichung 5) um in

$$6) \quad n = v + r - 2$$

und wenden nun Gleichung 6) auf ein Zweiphasensystem an, bei dem sich $v + r - 2 = 1$ ergibt, so heißt dies, wie Wald bereits 1897 konstatiert hat, jede Phase ist aus einem und demselben Ausgangsstoffe herstellbar und in die andere restlos verwandelbar. Wenn Sie wollen, können Sie das System auch als ein einbestandteiliges bezeichnen. Auch dies ist dann nur ein anderer Ausdruck dafür, daß die beiden Phasen des Systems chemisch identisch sind, oder daß der Ausgangsstoff, wie es Ostwald nennt, hydro trop ist.

Ich hatte schon früher gesagt, wenn wir in einer Phase eines Systems auch nur ein Mischungsverhältnis willkürlich ändern, so wird dadurch im allgemeinen die Zusammensetzung aller übrigen Phasen beeinflußt. Aber die Größe dieser abhängigen Variationen ist außerordentlich stark mit der Natur der einzelnen Phasen veränderlich, und es kommt sehr häufig vor, daß der Betrag dieser Änderungen für einzelne Phasen gleich Null wird und Null bleibt, wenn wir alle möglichen Variationen vornehmen, die mit dem Bestande des Systems verträglich sind. Solche Phasen nennen wir chemische Individuen. Sie sind die widerstands-

5) Die Phasenregel besitzt Allgemeingültigkeit. Da Wald sie frei von aller Thermodynamik hergeleitet hat, so können die Bedenken Nernsts gegen ihre Allgemeingültigkeit (van't Hoff, Chem.-Ztg. 26, 1171), die er aus ihrer thermodynamischen Herleitung gezogen hat, nicht aufrecht erhalten werden. Wenn z. B. NaClO_3 und H_2O bei beliebiger Temperatur in 4 Phasen auftreten (rechts- und linksdrehende Kristalle, Lösung und Dampf), so widerspricht dieser Fall nur dann der Phasenregel, wenn man fälschlicherweise $n = 2$ setzt. Erwägt man aber, daß über die Zahl der Bestandteile reagierender Stoffe a priori gar nichts bekannt ist, so kommt man zu der Überzeugung, daß man aus v und r zu schließen hat, hier ist $n = 3$.

fähigen, auf die die Chemie von jeher ihr Augenmerk gerichtet hat. Auch hier mögen einige Beispiele das Gesagte erläutern.

1. Das aus zwei Stoffen aufgebaute Dreiphasensystem: fester Salpeter, Salpeterlösung und Dampf erlaubt, wie wir gesehen haben, bei beliebigen Werten der 3 PG eine einzige unabhängige Variation. Nach Geschmack können wir Druck, Temperatur oder das Verhältnis $\text{NaNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ als Unabhängige wählen. Machen wir die Temperatur unabhängig, also willkürlich veränderlich, so stellen sich Dampfdruck und Mischungsverhältnis auf die für den Bestand des Systems erforderlichen geänderten Werte von selbst ein. Prinzipiell erleidet dadurch die Zusammensetzung jeder Phase eine Änderung. Aber nur für die flüssige Phase, die Lösung, ist sie beträchtlich und schwankt zwischen 0° und 100° von 15,4 Molen bis 38,1 Mole/100 Mol H_2O . Dagegen ändert sich die Qualität der festen wie der Dampfphase gar nicht. Hätten wir an Stelle von NaNO_3 Kochsalz genommen, so hätte sich ebenfalls nur die Lösung geändert; allein in ihrem Charakter nähert sich diese merklich den beiden anderen Phasen, indem ihre Zusammensetzung, bei dem gleichen Temperaturintervall sich nur von 10,9 Molen NaCl bis 12,2 Molen $\text{NaCl}/100$ Molen H_2O ändert.

Bringen wir wechselnde Mengen H_2S und NH_3 zusammen und bauen hieraus das System festes Schwefelammonium und Schwefelammoniumdampf auf, so stehen uns diesem bei willkürlichem PG gegenüber zwei unabhängige Variationen frei. Wählen wir als solche Druck und Temperatur, so wird das Verhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{NH}_3$ in beiden Phasen abhängig. Während aber die Zusammensetzung der Gasphase bei allen möglichen Druck- und Temperaturschwankungen sich in weiten Grenzen bewegt, bleibt die Qualität der festen Phase konstant, trotz der großen Veränderungen des Verhältnisses $\text{H}_2\text{S} : \text{NH}_3$, die vorgenommen werden müssen, um den Bestand des Systems zu sichern.

Bekanntlich kann man durch H unter Druck Ag aus einer AgNO_3 -Lösung ausfällen. Betrachten wir das System feste Phase (Silber mit eventuell gelöstem H), flüssige Phase (Lösung von $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}$ in Wasser) und Dampfphase (Wasser dampf + H), so hat dieses vierbestandteilige System drei Freiheiten bei beliebigen Mengen der koexistierenden Phasen. Wählen wir als Unabhängige Druck, Temperatur und $\text{H}_2\text{O} : \text{H}$, so wird im allgemeinen die Veränderung eines jeden Parameters die Zusammensetzung aller Phasen ändern. Tatsächlich bleibt aber die Zusammensetzung der festen Phase nahezu oder ganz ungeändert.

Aus der allgemeinen Überlegung wie aus den gegebenen Beispielen geht deutlich hervor, daß die Zusammensetzung einer Phase eine Funktion der Zusammensetzung der übrigen ist. Beobachtet man in einem Falle Phasen, die bei einer unabhängigen Variation des Systems eine außerordentlich starke Veränderlichkeit ihrer Zusammensetzung zeigen, so gibt es wieder andere Fälle, wo die Veränderlichkeit alle Grade bis herab zu Null aufweist. Damit kommen wir wieder zu denselben Resultate, das wir schon aus anderen Überlegungen Walds und Ostwalds kennen gelernt haben: Nicht die

Natur, sondern der Chemiker fabriziert chemische Individuen. Elemente, Verbindungen und homogene veränderliche Mischungen sind prinzipiell wesensgleiche Stoffe. Immer ist ihre Qualität und Zusammensetzung abhängig von derjenigen der Stoffe, mit welchen sie in Reaktion gestanden haben.

Wie sehr zutreffend gerade die letztere Bemerkung ist, geht aus der denkwürdigen hypothesenfreien Herleitung des Gesetzes der einfachen und multiplen Proportionen hervor, die Wald bereits 1895 gegeben hat. Seinen Zwecken entsprechend, formuliert er dieses Gesetz zunächst in folgender originellen Weise:

Ordnet man alle bekannten chemischen Verbindungen derart in eine Reihe, daß je zwei aufeinanderfolgende wenigstens einen Bestandteil und diesen in gleicher Menge enthalten, dann haben die von Null verschiedenen Quantitäten eines jeden anderen, in der Reihe mehrmals vorkommenden Bestandteils ein größtes gemeinschaftliches Maß.

Und nun benutzt Wald einen Kniff, der ihm das Auffinden der gesuchten Beziehungen außerordentlich erleichtert. Er geht nicht aus von wirklichen chemischen Verbindungen und sucht nicht aus den Zahlen, die ihre Zusammensetzung ausdrücken, einen Zusammenhang herauszuklügen, sondern er benutzt unchemische Mischungsprozesse mit unchemischen Mischungen.

Denken Sie sich n Stoffe, meinetwegen Kaffeebohnen, Erbsen, Grütze, Mehl, Sand usw. und stellen Sie sich aus diesen Stoffen eine große Reihe von Mischungen her, deren Zusammensetzung zwar bestimmt ist, durch Tabellierung der angewendeten Gewichtsverhältnisse, welche im übrigen aber ganz willkürlich ist. Wir wollen nun mit Wald einen chemischen Prozeß nachahmen und stellen uns die Aufgabe, aus einer Anzahl dieser Mischungen quantitativ eine Anzahl der anderen aus der eben hergestellten Reihe zu ververtigen. Wieviel neue Mischungen von willkürlich vorgeschriebenem Gehalte müssen hergestellt werden, damit von keinem Bestandteile ein unverbrauchter Rest übrigbleibt?

Um die Aufgabe mathematisch zu lösen, wollen wir die n Bestandteile mit a, b, c, \dots, n bezeichnen und die Gewichtseinheit der einzelnen Mischungen durch Nebeneinanderschreiben der gleich indizierten Bestandteile voneinander unterscheiden, also die Gewichtseinheit der 1., 2., ... j. Mischung ausdrücken durch

$$\begin{matrix} a_1 & b_1 & c_1 & \dots & n_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_2 & b_2 & c_2 & \dots & n_2 \\ a_j & b_j & c_j & \dots & n_j \end{matrix}$$

Zur Durchführung des Mischungsprozesses sollen von der 1., 2., ... j. Mischung der Reihe nach x_1, x_2, \dots Gewichtseinheiten zur Anwendung gelangen. Der Einfachheit wegen wollen wir ferner festsetzen, daß von der letzten neu darzustellenden Mischung gerade die Gewichtseinheit entstehen soll. Bezeichnen wir noch die Anteile der verbrauchten Mischungen mit +, die der neu entstandenen mit — Vorzeichen, so bekommen wir mit Rücksicht auf

das Gesetz von der Erhaltung des Gewichts folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} x_1 a_1 + x_2 a_2 + \dots + x_{j-1} a_{j-1} - a_j &= 0 \\ x_1 b_1 + x_2 b_2 + \dots + x_{j-1} b_{j-1} - b_j &= 0 \\ &\vdots \\ &\vdots \\ x_1 n_1 + x_2 n_2 + \dots + x_{j-1} n_{j-1} - n_j &= 0. \end{aligned}$$

Die n Gleichungen enthalten $j-1$ Unbekannte. Da man aus n Gleichungen nur n Unbekannte bestimmen kann, so ist das System nur dann eindeutig lösbar, wenn

$$j-1 = n$$

ist, d. h. wenn die Anzahl der Mischungen j um 1 größer ist als die Zahl der Bestandteile. Im Falle

$$j-1 > n$$

ist zwar die Aufgabe auch noch lösbar, aber da sie $j-1 = n$ -fach unbestimmt ist, läßt sie unendlich viele Lösungen zu, da man $j-1 = n$ Unbekannte beliebige Werte erteilen kann. Ist dagegen

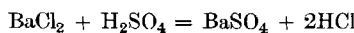
$$j-1 < n$$

so ist sie $n+1 = j$ -fach überbestimmt und enthält unvereinbare Forderungen.

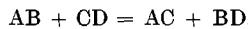
Das Resultat der Waldschen Überlegung ist bis jetzt: Sollen j Mischungen von willkürlicher Zusammensetzung quantitativ ineinander übergeführt werden, so ist dies nur dann möglich, wenn sie höchstens $j-1$ Bestandteile enthalten. In einem solchen Falle muß also die Anzahl der Bestandteile immer mindestens um 1 kleiner sein als die Anzahl der reagierenden Mischungen.

Es ist nun klar, m. H., daß dieses Ergebnis auf chemische Prozesse nicht anwendbar ist. Abgesehen davon, daß wir über die Zahl der wirklich reagierenden Bestandteile kaum jemals etwas Definitives wissen werden und immer auf die Überraschung gefaßt sein müssen, daß ein anerkanntes Element eines Tages noch weiter zerlegt wird, so kennen wir eine große Reihe von Reaktionen, bei welchen die Zahl der Bestandteile größer ist als die Zahl der reagierenden Verbindungen. Wenn trotzdem ein quantitativer Umsatz eintritt, so kann also keine Beziehung zwischen Anzahl Bestandteile und Anzahl reagierender Stoffe bestehen; wohl müssen aber Abhängigkeitsbeziehungen in den Zahlen bestehen, die die Zusammensetzung der reagierenden Verbindungen angeben. Die Prämisse des Waldschen Prozesses, die Zusammensetzung der reagierenden Stoffe sei willkürlich, trifft bei wirklichen chemischen Prozessen nicht zu. Vielmehr ist die Zusammensetzung chemischer Verbindungen voneinander abhängig.

Es handelt sich jetzt nur noch darum, die Form dieses Abhängigkeitsgesetzes zu ermitteln. Zu diesem Zwecke betrachten wir eine Wechselzersetzung, wie z. B.:



oder allgemeiner ausgedrückt:



Wenden wir die vorhin benutzte allgemeine Bezeichnungsweise auf den vorliegenden Fall an, unter gehöriger Berücksichtigung des Umstandes, daß in den einzelnen Verbindungen gewisse Bestandteile fehlen, so können wir die Zusammensetzung

der Gewichtseinheit jeder Verbindung ausdrücken durch

$$a_1 b_1 c_2 d_2 a_3 c_3 b_4 d_4.$$

Unser Gleichungssystem lautet dann:

$$\begin{aligned} x_1 a_1 + x_3 a_3 &= 0 \dots 1, \\ x_1 b_1 - b_4 &= 0 \dots 2, \\ x_2 c_2 + x_3 c_3 &= 0 \dots 3, \\ x_2 d_2 - d_4 &= 0 \dots 4. \end{aligned}$$

Aus 1., 2., und 3., folgt

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{b_4}{b_1} \\ x_3 &= -\frac{b_4}{b_1} \cdot \frac{a_1}{a_3} \\ x_2 &= \frac{b_4}{b_1} \cdot \frac{a_1}{a_3} \cdot \frac{c_3}{c_2}. \end{aligned}$$

Nach 4., ist aber auch

$$x_2 = \frac{d_4}{d_2}.$$

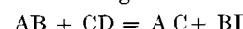
Daher ergibt sich

$$\frac{a_1 b_4 c_3}{a_3 b_1 c_2} = \frac{d_4}{d_2}$$

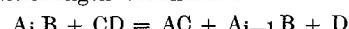
$$\text{oder } \frac{a_1}{b_1} : \frac{a_3}{c_3} = \frac{c_2}{d_2} : \frac{b_4}{d_4} \dots$$

Das ist aber das Gesetz der einfachen Proportionen.

Der Einfachheit wegen wollen wir weiterhin nur noch von vier Körpern a , b , c und d ausgehen. Indem wir für jeden eine besondere Gewichtseinheit festsetzen und diese mit A , B , C , D bezeichnen, können wir vier binäre, aber unchemische Mischungen AB , CD , AC und BD herstellen, die etwa entsprechend der Gleichung

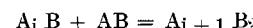


reagieren sollen. Nun wollen wir aus den Bestandteilen a b noch eine unchemische Mischung von der Formel $A_i B$ herstellen. Dabei soll i irgend eine ganze oder gebrochene, rationale oder irrationale Zahl sein. Indem wir $A_i B$ auf CD einwirken lassen, können wir eine ganze Reihe von mechanischen Reaktionen durchführen, wie sie etwa durch folgende Gleichungen versinnbildlicht werden:



oder $2A_i B + CD = AC + A_{2i-1} B_2 + D$ usw.

Die neu entstandenen Produkte in AB können wir wieder mit CD oder auch unter sich reagieren lassen, wie es z. B. die nachstehenden Gleichungen zeigen:



oder $A_i B + AB = 2A_{i+1} B_2$ usw.

Ein Ende der in AB darstellbaren Produkte ist bei diesen unchemischen Mischungsprozessen nicht abzusehen. Verfolgen wir ihre Zusammensetzung rein rechnerisch, so können wir den Gehalt am Bestandteil a in allen diesen unendlich vielen aber chemisch möglichen Mischungen finden, indem wir in der Formel die Indizes i und 1 wiederholt addieren und subtrahieren. Haben wir dabei i rational gewählt, so haben auch i und 1 ein größtes gemeinschaftliches Maß. Wir gelangen also zu den einfachen und multiplen Proportionen und können die Gehalte aller möglichen Mischungen am Bestandteil a durch eine unendliche Reihe äquidistanter Punkte darstellen. Ist aber der Index

irrational, so ergeben die Gehalte an a eine unendliche Reihe von rationalen und irrationalen Zahlen, die darstellbar ist durch eine unendliche Reihe $n \neq q$ und ist an der Punkte, die zudem einander so nahe liegen, daß sie praktisch eine kontinuierliche Aufeinanderfolge bilden. Dieses Verhalten zeigen aber chemische Verbindungen nicht, denn bei diesen ändern sich die Gehalte am gleichen Bestandteile immer sprunghaft. Wir müssen hieraus schließen, daß bei chemischen Verbindungen nur rationale Verhältnisse derselben Bestandteile, bezogen auf die gleiche Menge eines anderen Bestandteiles, möglich sind. Damit ist aber das Gesetz der multiplen Proportionen bewiesen.

Wenn wir uns noch einmal die erkenntnistheoretischen Erwägungen vor Augen halten, die zum Verständnis der „Proportionen“ erforderlich sind, so haben wir folgendes: Die Erfahrung lehrt, daß es gleichbestandteilige Phasen von stetig und solche von sprunghaft veränderlicher Zusammensetzung gibt. Da die verschiedenen Phasen in eindeutiger Weise durch ihre Eigenschaften, wozu auch die Zusammensetzung gehört, charakterisiert sind, so weist auch jede genau definierte Phase ein konstantes Gewichtsverhältnis seiner Bestandteile auf, gleichgültig, ob diese Phase eine Salzlösung oder ein chemisches Individuum ist. Das Sonderbare des Gesetzes der konstanten Proportionen besteht darum nicht darin, daß chemische Individuen eine konstante Zusammensetzung haben, denn die haben sie definitionsgemäß, als vielmehr darin, daß die Zusammensetzung chemischer Verbindungen voneinander abhängig sein kann bzw. muß, sobald die Anzahl ihrer Bestandteile größer ist, als die Zahl der reagierenden Verbindungen. Ostwald nennt diese Feststellung das Gesetz der Verbindungsgewichte. Bei der großen Bedeutung, die jedem Versuche zukommt, die Gesetze der Proportionen auf hypothesenfreiem Wege herzuleiten, will ich auch den Ostwaldschen Beweis wiedergeben. Denken Sie sich drei Stoffe A, B, C gegeben, von welchen wir der Einfachheit wegen annehmen wollen, daß sie nur je eine Verbindung AB, AC, BC und ABC bilden können. Gehen wir von AB aus, und setzen wir die Menge von A = 1, so enthält demnach AB ein bestimmtes Verb.-Gew. B. Vereinigt sich nun weiter AB mit C zu ABC, so erhalten wir auch ein bestimmtes Gewicht von C in bezug auf A. Es sei nun möglich, daß ABC auch dadurch entsteht, daß, wie A in der Gewichtsmenge 1 erst mit C und dann das erhaltene AC mit B zu ABC zusammentreten lassen. Dann muß aber das Gewichtsverhältnis von A : C in AC dasselbe sein wie in ABC. Mit anderen Worten, das Gewichtsverhältnis, in dem sich A mit C verbindet, ist abhängig von dem Verhältnis, in dem sich AB mit C vereinigt.

M. H.! Indem wir jetzt in den Besitz einer Herleitung des Gesetzes der einfachen und multiplen Proportionen gelangt sind, befinden wir uns mit unserer hypothesenfreien Chemiebetrachtung etwa auf dem Standpunkte des Jahres 1802. Schon damals fragte man sich, ob es nicht möglich sei, für die Verbindungsgewichte, deren Verhältnis wir durch die Analyse kennen lernen, eindeutig bestimmte Zahlen zu wählen. Es ist ja klar, wenn

wir nach der Waldschen Vorschrift alle chemischen Verbindungen in eine Reihe ordnen, so können wir zwar für jeden Bestandteil ein größtes gemeinschaftliches Maß bestimmen, aber die Größe desselben ändert sich, wenn wir die Reihenfolge der Verbindungen ändern. Um die gestellte Aufgabe zu lösen, hat die Chemie sehr lange — an die 50 Jahre ca. — gebraucht. Die Atomhypothese, die die Gesetze der Proportionen spielend erklärte, hat, wie wir heute überschauen können, den Suchenden Berge von Hindernissen entgegengestellt, die mit großen Schwierigkeiten umgangen werden mußten.

Mathematisch liegt die Sache so: Ist das Verhältnis zweier Größen z. B.

$$\frac{x}{y} = m$$

gegeben, so kennen wir x und y selbst noch nicht. Dazu ist noch die Kenntnis irgend einer zweiten Beziehung nötig. Wäre diese z. B.

$$x + y = n,$$

so wären x und y eindeutig bestimmbar. Es hat sich nun gezeigt, daß man bei chemischen Verbindungen solche Summenbeziehungen für die Quantitäten ihrer Bestandteile auf Grund des Gesetzes von Gay-Lussac aufstellen kann. Da nun aus der Analyse das Gewichtsverhältnis derselben ebenfalls bekannt ist, so sind die Quantitäten dieser Bestandteile selbst eindeutig festgelegt. Diese Quantitäten sind natürlich noch nicht die Verbindungsgewichte. Um sie zu erhalten, müssen wir alle Zahlen, die sich auf den gleichen Bestandteil verschiedener Verbindungen beziehen, hinschreiben und ihr größtes gemeinschaftliches Maß feststellen. Ich will dies an einigen Beispielen erläutern. Wir betrachten die vier Stoffe HCl, H₂O, PH₃, CH₄. Das Verhältnis der Komponenten x/y ist bei diesen der Reihe nach 0,028, 0,125, 0,097, 0,334. Zur Aufstellung der Summenbeziehung betrachten wir solche Gewichtsmengen der Ausgangsstoffe, die das Gewicht von einem Volumen des entstehenden Gases ergeben. Am zweckmäßigsten ist die Benutzung des spez. Gew. der Gase bezogen auf H = 1⁵.

5) Reagieren drei Gase A, B, C vom spez. Vol. V_a, V_b, V_c in den Gewichtsmengen a, b, c entsprechend der Gleichung

$$a + b = c,$$

so stehen ihre Volumina in einem rationalen Verhältnis zueinander, haben also, wie auch schon eine aufmerksame Betrachtung der Zahlenwerte hätte ergeben können, ein größtes gemeinschaftliches Maß R, so daß

$$\begin{aligned} n_a R &= a V_a \\ n_b R &= b V_b \\ n_c R &= c V_c \end{aligned}$$

ist. R bedeutet hierbei ein Volumen, das gleich einem Vielfachen des spez. Vol. ist:

$$R = m_a V_a = m_b V_b = m_c V_c.$$

Die indizierten m sind Gewichte, die offenbar im Verhältnis der spez. Gew. der Gase s_a, s_b, s_c stehen und mit diesen (bezogen auf H = 1) identisch werden, wenn man die für alle Gase gemeinsam Konstante R entsprechend groß wählt.

Die reagierenden Volumina können dann durch n_a s_a V_a, n_b s_b V_b, n_c s_c V_c ausgedrückt werden für die reagierenden Gewichte kann man schreiben

$$n_a s_a + n_b s_b = n_c s_c.$$

Wir haben dann als Gleichungssystem

$$\begin{array}{cccc} \text{HCl} & \text{H}_2\text{O} & \text{PH}_3 & \text{CH}_4 \\ x & = 0,028 & 0,125 & 0,097 \\ y & & & 0,334 \\ x + y & = 18,25 & 9 & 17 \\ & & & 8 \end{array}$$

woraus sich dann ergibt:

$$\begin{array}{cccc} x = & 0,5 & 1 & 1,5 & 2 = \text{H} \\ y = & 17,75 & 8 & 7 & 6 \\ & \parallel & \parallel & \parallel & \parallel \\ & \text{Cl} & \text{O} & \text{P} & \text{C} \end{array}$$

Für H erhalten wir also der Reihe nach die Werte

$$0,5 \quad 1 \quad 1,5 \quad 2$$

deren größtes gemeinschaftliches Maß 0,5 ist. Indem wir das eben dargelegte Verfahren auf alle Verbindungen, soweit es möglich ist, ausdehnen, erhalten wir für jeden Bestandteil ein größtes gemeinschaftliches Maß, und alle diese Maße stellen ein in sich geschlossenes System dar. Durch Einführung der Summenbeziehung wird eben, wenn wir die Waldsche Formulierung des Proportionengesetzes beibehalten, die Reihenfolge der Verbindungen eindeutig bestimmt. Multiplizieren wir noch die oben für x und y erhaltenen Werte mit 2, so bekommen wir unsere „Atomgewichte“ und unsere Verbindungsgewichte, die man als rationelle bezeichnen könnte, beziehen sich nicht mehr auf $H = 0,5$, sondern auf $H = 1$. Wir hätten die „Atomgewichte“ auch direkt errechnen können, wenn wir die Summe von x und y gleich dem doppelten spez. Gew. der Gase gesetzt hätten, oder, was dasselbe ist, wenn wir die spez. Gew. der Gase nicht auf $H = 1$ bezogen hätten, sondern auf ein Gas, das halb so schwer als H ist. Bekanntlich nennt man diese so modifizierten spez. Gew. Normal- oder Molekulargewichte.

Um die Bedeutung des Molekulargewichts ins richtige Licht zu rücken, muß man immer daran denken, daß es seiner Natur nach ein spez. Gew. ist. Nun sind die spez. Gew. der Stoffe im allgemeinen mit der Temperatur veränderlich. Bei den Gasen liegt allerdings der bemerkenswerte Umstand vor, daß sie an nähernd den gleichen Druck- und Wärmeausdehnungskoeffizienten haben. Daher bleiben auch immer die Zahlen, die angeben, wie vielmal 1 Raumteil eines Gases schwerer ist als 1 Raumteil des Bezugsgases unter gleichen Verhältnissen, an nähernd dieselben, wenn man auf andere Drucke und Temperaturen übergeht. Aber sie sind niemals exakt dieselben. Daraus geht hervor: Molekulargewichte sind keine Naturkonstanten. Das Gay-Lussac'sche Gesetz ist nur ein Grenzgesetz, und die sogenannte Avogadro'sche Regel kein Gesetz, sondern eben nur eine Regel, die mit mehr oder weniger großen Abweichungen rechnet. Die ungeheure Bedeutung der Molekulargewichte liegt ausschließlich auf systematischem Gebiete. Vor allem aber gestattet ihre

Dividiert man diese Gleichung durch n_c , so ergibt sich

$$\frac{n_{\text{asa}}}{n_c} + \frac{n_{\text{bsb}}}{n_c} = s_c$$

oder wenn man die Summanden mit x und y bezeichnet

$$x + y = s_c.$$

praktische Bestimmung zunächst eine eindeutige Wahl der Verbindungsgewichte, aus welchen dann wieder rückwärts ein korrigiertes, also theoretisches Molekulargewicht berechnet werden kann.

M. H.! Mit meinem Berichte über die Fortschritte der antiatomistischen Bestrebungen auf chemischem Gebiete bin ich zu Ende. Wohl existieren noch einige bedeutungsvolle Arbeiten von Wald, aber die Fragen, die sie behandeln, finden darin noch keine vollständige Lösung. Ich muß daher auf die Originalarbeiten verweisen.

Wenn es mir gelungen sein sollte, Sie davon zu überzeugen, daß wir es hier mit den Anfängen einer großen Wendung in der Auffassung chemischer Dinge zu tun haben, so habe ich das mir gesteckte Ziel erreicht.

Weitere Beiträge zur Berechnung des Schmelzbarkeit- grades tonerdehaltiger Silikate.

Von Dr. E. KOCHS.

(Eingeg. d. 9./8. 1906.)

II. Basische Mischungen.

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ dargelegt, wie es möglich ist, den Grad der Schmelzbarkeit von tonerdehaltigen Silikaten auf Grund der chemischen Analyse voraus zu berechnen. Die zur Ableitung der Formeln nötigen Tatsachen waren einerseits in den sieben Klassen feuerfester Tone nach Bischof²⁾, andererseits in den Pyroskopien von Seeger³⁾, und zwar in den Kegeln Nr. 010 bis Nr. 35 gefunden worden.

Die Ermittlung der Schmelzbarkeitsquotienten erstreckte sich in dieser Arbeit fast ausschließlich auf saure Silikate. Weitere Berechnungen, zu denen ich durch zahlreiche Anfragen von Praktikern, die die Arbeit mit großem Interesse aufgenommen hatten, angeregt wurde, haben nun ergeben, daß die darin aufgestellten Formeln nicht ohne weiteres für basische Mischungen brauchbar sind, sondern daß zunächst eine kleine Umrechnung nötig ist, worauf sie auch auf basische Silikate Anwendung finden können. Das widerspricht nur scheinbar der in der ersten Arbeit abgegebenen Erklärung, daß darauf verzichtet werden solle, die Bestandteile eines durch einen pyrochemischen Prozeß entstandenen Gemisches von Silikaten zu Salzen zu gruppieren und sie im ganzen durch eine Formel auszudrücken.

Die Richtigkeit dieses von mir ermittelten Verfahrens, nach einer Vorausberechnung den Grad der Schmelzbarkeit auch von basischen Silikaten zu beurteilen, ist an den Ergebnissen einer Experimentaluntersuchung geprüft worden, die sich auf Silikate von einfacher Zusammensetzung bezieht. Diese Untersuchung ist von P. Gredt⁴⁾ vor Jahren ausgeführt worden, um den Schmelz-

¹⁾ Diese Z. 14, 719 (1901).

²⁾ Handwörterbuch der Chemie 12, 34 (1894).

³⁾ Handwörterbuch der Chemie 12, 31 (1894).

⁴⁾ Stahl u. Eisen 1889, 759.