pro 1 qcm, CO_2 zu erhalten. Daraus müssen wir schliessen, dass das Verfahren von Becker in der vom Autor angegebenen Weise nicht durchführbar ist, und dass es nichts anders als ein verschlechtertes Castner-Verfahren darstellt, bei dem nur Aetznatron zersetzt wird. Auch aus

wässrigen, ätznatronhaltigen Karbonatlösungen kann bei Temperaturen von etwa 90° und 0,6 Amp. pro 1 qcm Stromdichte keine CO_2 durch Elektrolyse erhalten werden, ehe nicht die gesamte Aetznatronmenge neutralisiert ist.

(Eingegangen: 15. Juli.)

XI. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

vom 12. bis 14. Mai zu Bonn.

Vorträge.

(Fortsetzung von S. 547.)

Dritte Sitzung am Sonnabend, den 14. Mai, vormittags.

Zweiter Vorsitzender, Prof. Dr. van't Hoff-Berlin: Meine Herren! Ich schlage dann in erster Linie vor, dass wir uns über die Zeitverteilung einigen. Besonders mit Rücksicht darauf, was uns über den möglichen hohen Besuch für heute Nachmittag mitgeteilt wurde, können wir unser Programm nicht so abändern, wie wir es gestern

taten, wir können keine Themata, die für heute Morgen vorgesehen sind, auf heute Nachmittag verschieben. Ich glaube, es wird gehen, wenn wir für jeden Vortrag — wir haben sechs — 20 Minuten zur Verfügung stellen und dann 10 Minuten für die Diskussion. Sind die Herren damit einverstanden? (Wird bejaht.)

Herr Geheimer Hofrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig:
ÜBER DIE GRUNDLAGEN DER STÖCHIOMETRIE.

Meine Herren! Ich glaube, es wird Sie vielleicht interessieren, bevor ich meinen eigentlichen Vortrag halte, ein paar Worte aus einem Briefe zu hören, den ich soeben von Leipzig nachgeschickt bekommen habe. Er rührt von Sir William Ramsay her, und die betreffende Stelle lautet: „So möchte ich nicht versäumen, mein Bedauern auszusprechen, dass, wie meine Frau Ihnen gesagt hat, es mir ganz unmöglich sein wird, den Kongress in Bonn mitzumachen. Es wäre für mich eine faktische Erholung gewesen, aber das Schicksal zwingt mich, hier zu bleiben. Bitte, grüssen sie unsere beiderseitigen Freunde von mir und sagen Sie ihnen, wie sehr ich es bedauere, dass ich nicht die Versammlung mitmachen kann.“

Das hat Sir William Ramsay geschrieben, bevor ihn die telegraphische Nachricht von unserem gestrigen Beschluss erreicht hat.

Und nun gestatten Sie mir, Ihnen das Thema des zu haltenden Vortrages zu nennen, das, durch Zufälligkeiten veranlasst, Ihnen bisher noch nicht zur Kenntnis gebracht worden ist. Ich habe die Absicht, Ihnen einige neue Anwendungen der Phasenlehre vorzutragen, oder neue Entwicklungen auf phasentheoretischem Gebiete.

Sie haben ja gestern bereits gehört, wie gross die Rolle ist, die der von Willard Gibbs geschaffene und von Bakhuis Rooze-

boom mit so grossem Erfolge und mit so unermüdlichem Eifer angewandte Begriff der Phasen gewonnen hat. Bei dieser Entwicklung hat man sich indessen möglichst genau an die Form gehalten, welche ihm sein Schöpfer in den wenigen Zeilen, in denen er sich mit dem Phasengesetz beschäftigt, gegeben hat.

Durch pädagogische Fragen veranlasst — manchem von Ihnen wird das kleine Buch bekannt sein, das ich im vorigen Sommer unter dem Titel „Schule der Chemie“ habe drucken lassen — und durch einen gewissen Rest von Unruhe in meinem Lehrgewissen, nach welchem die Darstellung, wie ich sie dort versucht habe, mir doch nicht ganz so klipp und klar erschien, wie ich sie haben möchte, habe ich mich dann bemüht, diese chemischen Grundbegriffe noch weiter von allen Seiten zu untersuchen und zu klären, und bin zu dem Resultat gekommen, dass in der Tat über das Phasengesetz selbst noch Arbeit zu tun ist.

Das Phasengesetz lautet in seiner üblichen Form: Die Summe der Freiheiten und der Phasen ist gleich der Anzahl der Bestandteile plus 2, oder

$$F + P = B + 2.$$

In diesem Gesetz kommen also zwei Begriffe vor, der Begriff der Phase und der des Bestandteiles, und zwar werden beide Begriffe annähernd gleichwertig behandelt, sie stehen

nur nebeneinander, und wie die meisten von Ihnen wissen, hat in den letzten Jahren, insbesondere auch noch in neuester Zeit, in den Spalten der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ eine ziemlich lebhaft diskutierte Frage über die Bedeutung des Begriffes „Bestandteil“ stattgefunden. Es haben Widersprüche ausgeglichen werden müssen, und daraus geht jedenfalls hervor, dass da noch Arbeit zu tun ist.

Ich habe mich nun überzeugt, dass man das Phasengesetz aussprechen kann, ohne überhaupt den Begriff des Bestandteiles zu benutzen, der sich erst aus einer weitergehenden Spezialisierung des Phasenbegriffes nachher ergeben wird, wie ich Ihnen das auch zeigen zu können hoffe, und zwar in folgender Gestalt: Denken Sie sich einen Stoff, reines Wasser, der nach der alten Auffassung einen einzigen Bestandteil enthält, wenigstens in dem Gebiet, wo Wasser noch nicht dissociert ist. Wasser hat dann die Eigenschaft, dass jede Phase in jede andere sich vollständig und ohne Aenderung des Restes während der Umwandlung verwandeln lässt. Eis lässt sich vollständig in Dampf und Dampf vollständig in flüssiges Wasser u. s. w. verwandeln. Es bleibt nie ein andersartiger Rest nach, und es ist immer nur eine Phase nötig, um irgend eine andere Phase des betrachteten Gebietes (beispielsweise irgend eine andere koexistente Phase, also eine solche Phase, die mit der ersten Phase im Gleichgewicht sein kann) zu bilden. Diese Art von Objekten haben die Eigenschaft, dass man jede beliebige Phase aus jeder beliebigen anderen Phase ohne Rest herstellen kann.

Das wäre die erste Klasse, und statt des Begriffes „Bestandteil“ tritt nur die Anzahl der Phasen auf, die zur Bildung einer beliebigen vorgeschriebenen Phase erforderlich ist. Das ist hier eine.

Haben wir ein Objekt, wie eine Salzlösung und Dampf, dann können wir jede Phase, die hier auftritt, herstellen, wenn wir zwei Phasen nehmen. Wir können durch Addition oder Subtraktion zweier dieser Phasen immer die dritte gewinnen. Wir können aus Salz und Dampf die Salzlösung machen, wir können aus Salzlösung und festem Salz durch Subtraktion Dampf machen u. s. w. Die Sache ist scheinbar ein bisschen komplizierter, weil der Dampf kein Salz enthält, wenigstens experimentell — theoretisch können wir ja welches annehmen. Wir können allgemein in allen Fällen, wo wir gewöhnt sind, von zwei Bestandteilen zu sprechen, die Regel aufstellen, dass zur Herstellung irgend einer Phase eine andere nicht genügt, es müssen zwei genommen werden, und wie die Schlüsse nun weiter gehen, ist ja ersichtlich. Es ist eine rein experimentelle Frage, wieviel Phasen nötig sind, um eine willkürlich gewählte

Phase herzustellen, und diese Zahl ist die Zahl, welche in die Phasengleichung an Stelle der Zahl der Bestandteile eingeht. Bei dieser Definition, sehen Sie, haben wir überhaupt nur noch mit dem Begriff der Phase zu tun. Es ist die Zahl der zur Herstellung einer beliebigen Phase erforderlichen „komponierenden“ Phasen plus der Zahl der Freiheiten gleich der Zahl der in dem betrachteten System vorhandenen Phasen plus 2.

Das ist das Erste, was ich Ihnen mitteilen wollte, bloss eigentlich, um der Sache eine Einleitung zu geben. Ich kann mich wegen der kurzen Zeit nicht über Einzelheiten verbreiten, ich möchte Sie aber bitten, z. B. die Betrachtungsweise etwa auf die viel diskutierten Fälle der Salzlösungen oder der optisch-aktiven Körper anzuwenden. Sie werden dann sehen: haben wir ein einziges Salz, wie ich es Ihnen vorher angab, so wirkt das wie ein einziger Bestandteil oder wie eine einzige komponierende Phase, und Salz und Wasser gibt ein Zweiphasengebilde. Wenn wir zwei Salze und Wasser nehmen, so ist, je nach Umständen, ein Gebilde mit drei oder vier Bestandteilen vorhanden, Haben wir nämlich Wasser und zwei gleichionige Salze, so weiss man erfahrungsgemäss, diese Gebilde verhalten sich, wie solche aus drei Bestandteilen. Denn man kann jede Phase aus drei anderen herstellen. Haben wir aber Wasser und zwei Salze mit verschiedenen Ionen, so verhält sich das Gebilde wie eines aus vier Bestandteilen, obgleich man scheinbar nur drei hat. Wenden wir unser Kriterium darauf an, so erkennen wir alsbald, es ist nicht möglich, aus zwei ungleichionigen Salzen jede beliebige Kombination der Ionen herzustellen, sondern um jede willkürliche Lösung herzustellen, in welchen alle vier Ionen in einem vorgeschriebenen Verhältnis sind, muss man drei von den vier möglichen Salzen nehmen. Also, es kommen tatsächlich vier Bestandteile heraus, und zwar unmittelbar, wenn man die Sache nach komponierenden Phasen rechnet, und erst durch weitergehende Ueberlegung, wenn man die Sache etwa nach Ionen oder sonst wie rechnet. Ähnlich liegen die Sachen, wenn man razemische und optisch-aktive Verbindungen hat. Ich möchte auf diese Einzelheiten nicht eingehen.

Im Anschluss daran möchte ich betonen, dass auch die übliche Formulierung des Phasengesetzes, je nach den Bestandteilen, zu etwas falschen Auffassungen führt. So war es für mich selbst eine Ueberraschung, als ich für mich entdeckte, dass, solange man es mit einer einzigen Phase zu tun hat, ein jedes Gebilde immer nur zwei Freiheiten hat. Um es Ihnen greifbar zu machen: Ein Glas Tee mit Rum hat, solange nur eine einzige Phase vorhanden ist, nur zwei Freiheiten, man kann seine Temperatur

und seinen Druck ändern, und sind die festgelegt, so ist der Zustand des ganzen Systems eindeutig festgelegt. Erst wenn man andere Phasen bildet, kommen die Verschiedenheiten des Verhaltens zu stande, wie wir sie empirisch mit den Begriffen „reine Stoffe“ und „Lösungen“ benennen. Ich möchte übrigens betonen, dass das, was ich Ihnen vorher gesagt habe, bereits seit ein paar Jahren in meinem Lehrbuche steht. Da das Buch so dick ist, so scheint die Stelle inzwischen von den an der Diskussion des Phasengesetzes beteiligten Fachgenossen noch nicht entdeckt worden zu sein.

Die Unterschiede entstehen also, wie ich Ihnen eben auseinandergesetzt habe, erst, wenn eine zweite Phase aus der ersten gebildet wird. Dann haben wir zwei Möglichkeiten, wobei wir der Einfachheit wegen von den möglichen Vorgängen nur die Verdampfung ins Auge fassen. Wir erhalten hierbei die grösste Mannigfaltigkeit und werden also nichts Wesentliches übersehen, wenn wir die Betrachtung auf diesen Fall beschränken. Sie lassen die eine Phase in die andere übergehen, also, die Flüssigkeit in Dampf, und beobachten den Rückstand. Dann haben Sie zwei Möglichkeiten: Entweder er ändert sich; das ist der allgemeine Fall. Beim Glas Tee mit Rum wird er sich ändern: der Zucker bleibt zurück und der Alkohol geht schneller als das Wasser fort. Dagegen bei reinem Wasser wird er sich nicht ändern. Sie können den ganzen Uebergang durchführen, ohne dass der Rückstand sich ändert und ohne dass die Eigenschaften der neuen Phase sich ändern. Wenn Sie die Temperatur konstant halten, bleibt auch der Druck konstant, und die ganze Umwandlung geht nach dem Gesetz des indifferenten Gleichgewichtes vor sich. Stoffe, die sich so verhalten, wollen wir „hylotrope“ nennen. Die Einführung des neuen Namens war deshalb nötig, weil dieser Begriff weiter ist, als der Begriff des chemischen Individuums; dieser wird sich nachher noch als ein Spezialfall des Begriffes des hylotropen Stoffes herausstellen. Also solche Körper, die sich ohne Aenderung in eine andere Phase und wieder zurück verwandeln lassen, heissen hylotrope, solche, die sich verändern, während sie in eine andere Phase verwandelt werden, heissen Lösungen. Das ist der allgemeine Begriff der Lösung, wie Sie sich überzeugen werden, wenn Sie ihn eingehend prüfen.

Nun können wir wieder bei den hylotropen Stoffen zwei Fälle unterscheiden. Es gibt erstens hylotrope Stoffe, die nur unter einer ganz bestimmten Bedingung hylotrop sind, das sind z. B. die konstant siedenden Säuren von Roscoe. Eine solche Säure hat eine konstante Zusammensetzung nur bei einem bestimmten Druck und der dazu gehörigen Temperatur. Aendert man diese, so haben Flüssigkeit und

Dampf nicht mehr die gleiche Zusammensetzung, d. h. der hylotrope Stoff ist nur für eine bestimmte Temperatur hylotrop. Aendert man die Temperatur, so geht der hylotrope Stoff in eine Lösung über, denn der Rückstand hat andere Eigenschaften, als das Destillat.

Andererseits gibt es Stoffe, welche sich innerhalb eines endlichen Gebietes hylotrop verhalten. Das ist z. B. reiner Alkohol. Da kann man die Temperatur innerhalb weiter Grenzen ändern; ob man bei 0° oder 100° die Verdampfung vornimmt, hat keinen Einfluss, denn der Rückstand, wie das Destillat behalten ihre Eigenschaften konstant.

Fig. 146.

Fig. 147.

Fig. 148.

Der Unterschied lässt sich kurz dahin kennzeichnen: Sie wissen, dass die Eigenschaft des konstanten Siedens daran liegt, dass der Dampfdruck oder Siedepunkt ein Maximum oder Minimum hat. Wenn wir also den Siedepunkt als Funktion der Zusammensetzung — Sie gestatten mir diese kleine Vorausnahme der Kürze wegen, den Begriff der Zusammensetzung werden wir nachher noch erörtern — oder als Funktion irgend einer anderen Eigenschaft betrachten, so ist die Siedepunktskurve gestaltet wie Fig. 146. Bei den hylotropen Stoffen vom Charakter der konstant siedenden Säuren verschiebt sich das Maximum der Siedepunktskurve für einen anderen Druck irgendwie zur Seite, und das der folgenden Kurve noch mehr, so dass man durch die Maxima eine Kurve durchlegen kann, welche

die Wanderung der Zusammensetzung für die Hylotropie-Eigenschaft mit dem Druck oder der Temperatur kennzeichnet (Fig. 147). Es ist aber offenbar auch möglich, dass die Maximalpunkte senkrecht übereinander liegen, dass wir eine Vertikale statt dieser Kurve (Fig. 148) haben und das ist das Charakteristikum des chemischen Individuums. Da ist die Hylotropie-Eigenschaft unabhängig vom Druck und der Temperatur.

Die meisten Körper, die wir auf diese Weise als hylotrope Stoffe gekennzeichnet haben, sind hylotrop nur innerhalb eines gewissen Gebietes von Druck und Temperatur. Ueberschreitet man das Gebiet, so sind sie nicht mehr hylotrop, es verwandeln sich diese Körper wieder in Lösungen, d. h. sie bekommen die Eigenschaft, dass Rückstand und Destillat verschiedene Beschaffenheit annehmen. Das nennen wir dann das Dissociationsgebiet des betreffenden Stoffes. Der Stoff zerfällt oder er wandelt sich um. Das ist also die eine Seite der Sache.

Nun, bei Lösungen können wir uns jetzt die folgende Frage stellen: Ein Destillat hat andere Eigenschaften als der Rückstand. Wir können das Destillat nochmals destillieren und ebenso den Rückstand, und können einerseits die höchstsiedenden, andererseits die niedrigst-siedenden Teile vereinigen und sie wieder destillieren u. s. w., d. h. mit anderen Worten, wir führen eine fraktionierte Destillation aus. Was kann das Resultat davon sein? Zwei Möglichkeiten sind wieder vorhanden: entweder der Siedepunkt des einen Teiles kann ins Unbegrenzte steigen und der Siedepunkt des anderen ins Unbegrenzte fallen und wir können unsere Untersuchung nicht beendigen. Die zweite Möglichkeit ist die: der Siedepunkt steigt zwar anfangs im Rückstand, aber schliesslich steigt er nicht mehr, und ebenso fällt der Siedepunkt vom Destillat zunächst, aber wenn wir die Destillation oft wiederholt haben, so fällt er nicht mehr. Das ist das, was die Erfahrung uns lehrt und was wir aus allgemeinen Prinzipien auch erwarten können. Denn es ist nicht möglich, irgend eine Eigenschaft an irgend einem Objekt ins Unbegrenzte zu steigern. Dies heisst aber, wenn wir das auf unser Problem anwenden: jede Lösung lässt sich durch Wiederholungen der Phasentrennungsoption schliesslich in hylotrope Anteile sondern. Diese Anteile sind entweder hylotrop im Sinne der konstant siedenden Säuren oder sie sind reine Substanzen. Da wir die hylotropen Körper nach Art der konstant siedenden Säuren wieder in Lösungen durch Aenderung der Temperatur überführen können, so kommen wir endlich zum Schluss: jede Lösung lässt sich durch Phasentrennungen schliesslich in chemische Individuen zerlegen, d. h. in solche Körper, welche die Hylotropie-

Eigenschaft in einem endlichen Gebiet von Druck und Temperatur haben.

Nun kommen wir noch mit einem Erfahrungsgesetz, dass jeder derartige Körper nach der Trennung aus den Komponenten wieder zusammengesetzt werden kann, so dass die Beziehung zwischen den Eigenschaften einer beliebigen Lösung, der Natur und dem Verhältnis der Komponenten, in die man sie zerlegen kann, eindeutig ist. Die Zerlegung gibt ein bestimmtes Verhältnis bestimmter Stoffe an. Mit den so bestimmten Stoffen in diesem bestimmten Verhältnis kann man die ursprüngliche Lösung mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder zusammensetzen. Sie wissen, dass das keineswegs immer der Fall ist, aber ich möchte ausdrücklich meine Betrachtungen auf Gleichgewichtszustände beschränken, d. h. auf solche Zustände, die nicht mehr von der Zeit abhängig sind. (Dies ist die allgemeinste Definition des Gleichgewichtszustandes.)

Nun, wenn wir eine Lösung in ihre hylotropen Komponenten verwandelt haben, so sind das in letzter Instanz, wie ich eben dargelegt habe, Stoffe oder chemische Individuen in der Weise, wie ich sie charakterisiert habe, und diese können wir dann ähnlich weiter zerlegen, indem wir ihr Existenzgebiet überschreiten. Wir bekommen dann Komponenten einfacherer Natur, und schliesslich kommen wir auf den Begriff des chemischen Elementes.

Was ist hiernach ein chemisches Element? Ein chemisches Element ist ein Körper, der in dem ganzen Gebiet, das uns zugänglich ist, die Eigenschaft der Hylotropie besitzt, der also unter allen Umständen nur Phasen geben kann, die sich wieder ohne Rest in die Ausgangsphase zurückverwandeln lassen. Das ist die empirische Definition eines Elementes. Wie Sie sehen, ist dies, wie das ja in der Wissenschaft lange geläufig war, eine rein empirische Definition, keine prinzipielle. Zwischen Elementen und Verbindungen, zwischen den stabilen Verbindungen und weniger stabilen sind nur graduelle Unterschiede vorhanden. Also, was wir von den Elementen sagen können, gilt in diesem Betrachtungskreise auch von den Verbindungen in dem Gebiet, wo sie stabil sind, und umgekehrt, was wir von Verbindungen sagen können, gilt auch von den Elementen. Das ist ein wichtiger Gesichtspunkt, den ich Sie festzuhalten bitte.

Aus der vorher erwähnten eindeutigen Beziehung zwischen Komponenten und Lösungen, folgt, dass eine entsprechende Beziehung auch gilt, wenn aus einer bestimmten Lösung, durch Verschiebung von Druck und Temperatur, ein chemisches Individuum wird. Es hat nicht jede Lösung diese Eigenschaft; nur gewisse Lösungen haben sie. Sie kommt zu stande, wenn die

Kurve (Fig. 147 u. 148), die anfangs so krumm war, wie in Fig. 147, gerade wird, wie in Fig. 148. Nun ist die Beziehung zwischen den Komponenten und in der Verbindung, die aus ihnen gebildet werden kann und die man wieder in diese Bestandteile zerlegen kann, eindeutig. Das ist aber das Gesetz der konstanten Proportionen. Dieses ist ja weiter nichts als ein anderer Ausdruck dafür, dass wir chemische Individuen solche Stoffe nennen, die ganz bestimmte, unveränderliche, spezifische Eigenschaften haben. Da die Eigenschaften der Lösungen ganz allgemein Funktionen der Zusammensetzung sind, so gilt dies auch bei diesen speziellen Fällen, und es handelt sich also nur um eine andere Art, das wohlbekannte Gesetz der konstanten Proportion auszusprechen.

Nun kommen wir noch zu der interessanten Tatsache, dass wir auch das Gesetz der Verbindungsgewichte, das bisher nur mit Hilfe der Atomhypothese abgeleitet worden ist, auf Grund ganz ähnlicher Betrachtungen entwickeln können. Man kann das auf sehr verschiedene Weise machen. Am durchsichtigsten habe ich die folgende gefunden: Wir nehmen drei Stoffe, A , B und C , sie mögen Elemente oder Verbindungen sein, das ist gleichgültig, wie wir ja gesehen haben, und wir nehmen an, der Einfachheit des Beweises wegen, dass sie sich alle untereinander nur in einem Verhältnis vereinigen können, und dass sie sowohl binäre, als auch die zugehörige ternäre Verbindung bilden können. Also, es gibt nur einen Stoff AB , nur einen BC , nur einen AC und nur einen ABC . Jetzt machen wir aus A und B die Verbindung AB . Wenn wir A gleich 1 setzen, müssen wir nach dem Gesetze der konstanten Proportion eine bestimmte Menge von B dazu nehmen. Das sei das Verbindungsgewicht von B . Jetzt nehmen wir diese ganze Menge, die aus 1 A durch Hinzufügung von B entstanden ist, und lassen sie mit dem dritten Stoffe C zu der Verbindung ABC zusammentreten. Dann haben wir auch für C ein ganz bestimmtes Verbindungsgewicht gewonnen, nämlich die Menge, welche sich mit so viel AB verbindet, als die Einheit von A ergeben hatte. Damit ist auch das Verbindungsgewicht von C in Bezug auf A festgestellt. Jetzt machen wir die Verbindung AC und verbinden sie mit B ; dann entsteht ACB . Dieser Stoff ist nach dem Satze von der eindeutigen Beziehung zwischen Bestandteilen und Verbindungen identisch mit ABC , und folglich müssen in der binären Verbindung AC die Stoffe A und C in demselben Gewichtsverhältnis sein, wie sie in der ternären Verbindung ABC sind. D. h. mit anderen Worten, das Verhältnis der Bestandteile in der Verbindung AC ist nicht mehr frei, sondern es kann sich A nur mit so viel C ver-

binden, als nötig ist, um die Verbindung ABC zu bilden. Dieses Verhältnis haben wir aber durch die Beziehung zwischen AB und C bereits festgestellt. Eben dasselbe gilt für die Verbindung CB . Wir haben sie noch nicht analysiert, aber es kann gar keine andere Verbindung zwischen C und B geben, als nach dem Verhältnis, wie diese Elemente in der ternären Verbindung vorhanden sind.

Hiergegen hat mir nun Professor Roozeboom vorgestern abend einen Einwand gemacht, von dem ich ihm sagen musste, dass ich zwar an ihn gedacht und zu meiner Zufriedenheit erledigt hatte, dass ich ihm aber augenblicklich keine befriedigende Auskunft geben könne, denn ich hatte das vergessen, was ich mir darüber zurecht gelegt hatte. Dann habe ich gestern früh im Bett mir die Sache nochmals überlegt und bin zu folgender Beantwortung des Einwandes gekommen. Professor Roozeboom sagt: Der Beweis gilt nur für die gemachten Voraussetzungen; aber warum kann nicht, wenn AC sich mit B vereinigt, etwa ein Ueberschuss von C oder A übrig bleiben; dann wird der Beweis hinfällig. Dies ist ganz richtig und die Antwort darauf ist folgende: Wir haben vorher gesehen, dass Verbindungen und Elemente nicht prinzipiell verschieden sind. Insbesondere verhalten sie sich darin vollkommen übereinstimmend, dass sie ihre Derivate rein additiv bilden. Wir brauchen also nur die sehr allgemeine Erfahrung heranzuziehen, dass alle Stoffe, ob Elemente oder Verbindungen, sich ohne Rest vereinigen, und diese generelle Tatsache, dass, ohne solche Restausscheidung, auch die Verbindungen untereinander zu neuen Stoffen zusammentreten, das ist die Grundtatsache, auf welcher das Gesetz der Verbindungsgewichte beruht, ganz genau so, wie das Gesetz der Äquivalente, das von Jeremias Benjamin Richter vor mehr als 100 Jahren entdeckt wurde, das auf der Fortdauer der Neutralität bei der wechselseitigen Zersetzung der neutralen Salze beruht.

Die fundamentale Tatsache ist also, dass sich die Verbindungen und Elemente in dieser Beziehung übereinstimmend verhalten; sie gehen integral in ihre Abkömmlinge über. Das lässt sich natürlich auf beliebig viele Elemente erweitern. Damit, glaube ich, das Gesetz der Verbindungsgewichte auch aus den experimentell begrifflichen Feststellungen, die vorangegangen waren, abgeleitet zu haben. Ich brauche nur mit zwei Worten zu erwähnen, dass auch das Gesetz der multiplen Proportionen auf gleiche Weise ableitbar ist. Wenn ich den Fall nehme, dass zwischen A und B zwei verschiedene Verbindungen möglich sind, so brauche ich ja nur dieselbe Ueberlegung zu machen. Ich lasse erst die niedere Verbindung AB entstehen und

verbinde sie mit neuem B . Dann kann das wiederum nur in demselben Verhältnis geschehen, wie B schon darin ist, und dann haben wir A mit 2, 3 und 4 B . Also, wir haben die ganzzahligen Verhältnisse, die als Gesetz der multiplen Proportion bekannt sind und eine Ergänzung des Gesetzes der Verbindungsgewichte bilden.

Ich möchte noch, um vielleicht einigen Anfragen zuvorzukommen, hinzufügen, dass ich mit dieser Deduktion keinen Gegenbeweis gegen die Atomhypothese geliefert haben will. Alles, was ich gezeigt habe, ist, dass man diese stöchiometrischen Beziehungen miteinander und mit anderen Tatsachen in Zusammenhang bringen kann, ohne sich der Atomhypothese dabei zu bedienen. Wir haben gestern bei den Diskussionen über den Stahl eine ganze Menge wissenschaftlicher und technischer Fortschritte kennen gelernt, und ich habe mit grossem Behagen konstatiert, dass nicht die kleinste Strukturformel

dabei nötig war und dass der ganze Denkapparat der Atomhypothese in keiner Beziehung für diese wichtigen und grundlegenden Fortschritte in Anwendung gebracht worden ist. So lassen sich auch die allgemeinen stöchiometrischen Tatsachen ohne das Denkmittel der Atomhypothese miteinander in Zusammenhang bringen. Was aber die anderen Gebiete angeht, namentlich die organische Chemie, so kommen da ganz andere Fragen ins Spiel. Das sind keine reinen Gleichgewichtsercheinungen mehr, und ich muss darauf verzichten, heute auf diese Fragen einzugehen. Ich möchte nur darauf hinweisen, dass ich es für möglich halte, auch hier ohne die Atomhypothese auszukommen. Ich bin mit der Arbeit beschäftigt, auch hier die erforderlichen abstrakten Begriffsbildungen vorzunehmen. Ob mir die Arbeit gelingen wird, ist eine Frage, die ich allerdings heute noch nicht mit Ja beantworten darf.

Diskussion.

Zweiter Vorsitzender: Ich danke Ihnen im Namen der Gesellschaft dafür, dass Sie Ihre Faraday-Lecture in einem kurzen Auszuge uns zur Kenntnis gebracht haben. Ich habe dieselbe mit vielem Interesse gelesen, und da stieg bei mir die Frage auf: wenn man mehrere Verbindungen ABC hat, wie machen Sie es da? Sie nahmen an, soviel ich verstand, dass nur eine derartige Verbindung existiert. Aber wenn Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung vorhanden sind?

Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Dann beweise ich das Gesetz der Verbindungsgewichte erst für den einfachen Fall. Alsdann beweise ich das Gesetz der multiplen Proportion, und damit decke ich auch den Fall, dass mehrere ternäre Verbindungen bestehen.

Zweiter Vorsitzender: Das Gesetz der multiplen Proportion bekommen Sie, nachdem Sie angenommen haben, dass es nur ein ABC gibt. Also da steckt schon eine Annahme drin, und da können Sie das nicht wieder anwenden.

Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Ich glaube, ich bin berechtigt, einfach zu sagen, ich kümmere mich zunächst nur um diese Stoffe und habe nur die Annahme, dass ich ABC aus diesen bestimmten gewählten Stoffen AC mit B und AB mit C machen kann. Also ich beschränke meine Betrachtung willkürlich auf diese Stoffe, die hier vorhanden sind, und beweise, dass für diesen Fall das Gesetz gelten muss. Dann mache ich die weitere Ableitung und kann damit auch die früher beiseite gelassenen Fälle erledigen. Ich glaube, es ist logisch.

Prof. Dr. Roozeboom-Amsterdam: Dürfte ich vielleicht ein Wort hier sagen. Auf den zweiten Punkt, bei dem ich meine Bedenken noch aufrecht erhalte, nachdem Sie (zum Vortragenden) gesprochen haben, will ich gar nicht eingehen. Aber was den ersten Punkt betrifft, so möchte ich aussprechen, dass ich nur mit der allergrössten Freude sehe, dass Kollege Ostwald sich mit prinzipiellen Fragen, die, wie man aus seinen Darlegungen ersehen kann, nicht zu den einfachsten, sondern zu den schwierigsten gehören, beschäftigt hat, und das kann doch schliesslich der richtigen Entwicklung der Phasenlehre nur zugute kommen. Wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes kann ich mich nicht sofort darüber äussern, ob der Gedanke im allgemeinen durchführbar ist, denn nach meiner Ansicht sitzen wir mit der Phasenlehre jetzt im Grundstock des ganzen Gebäudes, das sich nur langsam erheben wird und das nach meiner Meinung schliesslich die ganze Chemie und alle chemischen Erscheinungen umfassen sollte. Daher kann ich mich nicht sofort äussern, ob ich in allen Beziehungen mit dem Vortragenden einverstanden sein kann. Ich will jedoch die Möglichkeit zugeben, dass auch dieser abweichende Gesichtspunkt, zu dem ich mich nicht sofort bekennen kann, einen grossen Nutzen tragen kann, und aus der letzten Diskussion über den Begriff der Komponenten ist wohl klar geworden, dass es unter denjenigen Leuten, die sich mehr mit diesen Sachen beschäftigen, noch gewisse Meinungsverschiedenheiten gibt, die man nicht sofort beseitigen kann. Es liegen mehr Schwierigkeiten darin, als bis jetzt hervorgehoben worden sind. Ich selbst bin noch nicht dazu gekommen, alles dasjenige mitzuteilen, was nach und nach bei

der weiteren Fortsetzung meines Lehrbuches seinen Platz finden wird. Es kann dabei der besondere Standpunkt von Kollege Ostwald, vielleicht in einiger Hinsicht, wenn ich ihn vielleicht auch nicht definitiv akzeptiere, einen Wert haben. Wenn ich aus seiner Ableitung nur einen einzigen Punkt herausgreife, wogegen sofort ein Bedenken bei mir auftaucht, so ist es dieser, dass er binäre Gemische mit einem konstanten Siedepunkt hylotrope Körper nennt. Darin finde ich sofort eine Schattenseite der neuen Ableitung. Denn er nennt dieses einzige Gemisch einen hylotropen Körper und alle anderen Gemische bei derselben Temperatur, deren Eigenschaften doch ganz kontinuierlich in der ganzen Reihe ineinander übergehen, nennt er Gemische.

Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Ich muss gestehen, dass ich das Gewicht dieses Einwandes nicht zu verstehen vermag. Unter all den Gemischen, deren sonstige Eigenschaften kontinuierlich sich ändern, hat ein einziges einen ausgezeichneten Wert, einen Maximal- oder Minimalwert, und damit ist die ganz bestimmte und einzig vorhandene experimentelle Eigenschaft verbunden, dass bei der Phasenumwandlung das Ding sich nicht ändert. Das ist eine Eigenschaft, die nur diese Lösung, keine andere hat und darum verdient sie doch einen eigenen Namen. Der Name macht ja aus der Lösung nichts mehr als sie vorher ist. Der Name ist nur ein Henkel, um gerade diese besondere Lösung von allen anzufassen und sie vor Sie hinzustellen, damit Sie auf diese Lösung achten. Also von irgend einer sonstigen Verschiedenheit, die experimentell tatsächlich nicht vorhanden ist, wird auch durch den Namen nichts hineingebracht.

Prof. Dr. Roozeboom-Amsterdam: Wenn ich darauf antworten darf, so steckt meiner Ansicht nach wohl etwas darin. Wenn Sie bei Ihrer eigenen Begriffsbildung bleiben, dann müssen Sie sagen, dann habe ich hier die Möglichkeit, dass ich nur eine Phase brauche, um eine zweite Phase, sogar eine koexistente Phase daraus zu machen, und in dieser Hinsicht ist auch bei Ihnen wohl ein prinzipieller Unterschied. Wenn ich dagegen alle diese Dinge als binäre Gemische betrachte, dann kann ich wohl sagen, dass in dieser ganzen Reihe von binären Gemischen dieser besondere Punkt auftritt, aber dann betrachte ich es als einen besonderen Fall der binären Gemische. Und darin finde ich in meinem Bewusstsein — das hängt mit vielen anderen Fragen zusammen — einen sehr kräftigen Unterschied, so dass ich gegen

die Möglichkeit, eine andere Grundlage zu schaffen, für den Komponentenbegriff oder eine Grundlage, die nur an den Phasenbegriff selber geknüpft ist, doch immer Bedenken hegen muss, die wir natürlich viel besser nach der grösseren Publikation werden diskutieren können. Jedenfalls glaube ich, dass dergleichen Besprechungen von allergrösstem Nutzen sein werden.

Prof. Dr. Nernst-Göttingen: Darf ich nur drei Worte sagen, die vielleicht zur Aufklärung in Betracht kommen. Ich denke doch, dass alle diese Betrachtungen sich nur auf wirkliche Gleichgewichtserscheinungen erstrecken können. Also wenn wir irgend eine homogene Substanz haben, so gibt es doch nur einen Zustand, der im Gleichgewicht ist. Ich möchte daher die Frage stellen, was ist im Sinne dieser Betrachtung der Unterschied z. B. des Knallgases und des Wasserdampfes?

Prof. Dr. van't Hoff-Berlin: Sie kommen immer auf den Fall von gleicher Zusammensetzung zurück. Ich habe gemeint, verschiedene Zusammensetzung zweier Körper, wie z. B. Eisenchlorür und Eisenchlorid, die man doch beide stabil nennen kann. Darauf gründen sich meine Bedenken.

Prof. Dr. Nernst-Göttingen: Jawohl, ich meine aber auch etwas anderes.

Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig: Darf ich antworten, wenn es die Diskussion nicht zu lange hinzieht? Ich möchte nur konstatieren, dass die Bedenken, welche Kollege Roozeboom empfindet, daher rühren, dass er den Begriff des Stoffes, des chemischen Individuums als primär ansieht und sich daraus den der Lösung macht. Das tue ich nicht. Ich sehe den Begriff einer Phase als primär an und unterscheide die verschiedenen Arten Phasen, die ich antreffe. Das ist einfach eine methodische Differenz, die wir nicht unter Recht und Unrecht erörtern können, und was die Bemerkungen von Herrn Kollegen Nernst anbetrifft, so wiederhole ich: ich beschränke meine Betrachtung ausdrücklich und willkürlich auf wirkliche Gleichgewichtszustände.

Prof. Dr. Roozeboom-Amsterdam: Darf ich noch ein Wort hinzufügen. Eines meiner Bedenken beruht auch darin, dass ich bei meiner Ansicht die Möglichkeit sehe eines Verbindungs-gliedes zwischen den einfachen und komplizierteren Gleichgewichtserscheinungen, und das scheint mir nicht sofort deutlich bei Ihrer Betrachtung. Aber das werden wir hier nicht weiter diskutieren können.