

der Texte der Zusatzabkommen einer Erörterung unterzogen und können als deren Ergebnis feststellen, daß die chemische Industrie von den neuen Vertragsbestimmungen mehrfache, recht erhebliche Vorteile hat, sie bringen zweifelsohne eine wesentliche Verbesserung des bisherigen Rechtszustandes. In den folgenden Abhandlungen werden wir in eine Besprechung der Bestimmungen der Vertragstarife eintreten, und zwar zunächst in die Erörterung des deutschen und später in eine solche der fremden Zolltarife, soweit sie für die chemische Industrie Interesse bieten.

Die modernen Lösungstheorien in der angewandten Chemie.

Von F. KRAFT in Heidelberg.

(Eingeg. d. 30.3. 1905.)

Von seiten einiger Forscher, die sich für Probleme der heutigen physikalisch-chemischen Forschung interessieren, ist namentlich der erste Teil (5. Aufl.) eines von mir geschriebenen zweibändigen Lehrbuchs der Chemie in letzter Zeit in Form von Besprechungen lebhaft wegen meines, wie behauptet wird, mangelnden Verständnisses für die Resultate jener Forschungsrichtung angegriffen worden¹). Da dieser Vorwurf einen Mangel an geistiger Energie nicht nur für den Verfasser, sondern auch für dessen großen und, wie er glaubt, sehr kompetenten Leserkreis bedeuten soll, erscheint ein näheres Eingehen auf die auch vom Referenten dieser Zeitschrift vorgebrachten Ausstellungen um so mehr von allgemeinem Interesse, als solche sich von Vertretern jener Richtung in ähnlichen Fällen häufiger wiederholen, und schließlich, wenn niemals beantwortet, eine weitergehende Bedeutung erlangen könnten. Denn die Fernerstehenden müßten aus solchem Schweigen folgern, es handle sich bei der in meinem Lehrbuch vermißten „Dissoziationstheorie“ und dem mit ihr verknüpften vielleicht doch um epochemachende Theorien, deren Darstellung man ihnen teilweise aus unsachlichen Gründen vorenthalte.

Die Bemerkung des Referenten dieser Z., ich „scheue mich, neue Theorien in mein Lehrbuch aufzunehmen“, weil von mir auf die „Dissoziationstheorie“ von Arrhenius in der besprochenen 5. Auflage (wie auch in den vorhergehenden Neuauflagen) der „Anorganischen Chemie“ nur mit sehr weitgehender Einschränkung hingewiesen wird, ist selbst mit dem Zusatz des Herrn Referenten, „daß man diese Scheu begreifen könnte“, durchaus

unzutreffend. Einmal ist jene Theorie nicht neu, denn sie fand seit etwa 1887 auch in Deutschland namhafte Vertreter. Eine „Theorie“ aber, von der man nach so langer Zeit vor einem größeren Publikum noch behauptet, sie sei „neu“, die hat es während dieses langen Zeitraums, trotz für sie äußerlich sehr günstiger Umstände, augenscheinlich aus inneren Gründen, nicht vermocht, sich nach irgend einer Richtung unentbehrlich bei allen Chemikern zu machen. Ein Lehrbuch, welches eine solche Detailhypothese, die auch nach 20 Jahren nicht ohne Anfechtung dasteht, seinen Lesern gegenüber sachlich einschränkt, tut in solchem Falle nur eine Pflicht, ohne jede Scheu. Sodann irrt sich der Referent vollständig mit seiner Behauptung von meiner „Scheu, eine neue Theorie in ein Lehrbuch aufzunehmen“: ich habe als objektiver Autor und in Erwartung der damals von deren Vertretern in Aussicht gestellten vielseitigen Bedeutung der Arrhenius'schen Hypothese über den Zustand gelöster Elektrolyte, dieser Hypothese bereits vor vierzehn Jahren in der ersten Auflage (Mai 1891) des fraglichen „Lehrbuchs der Anorganischen Chemie“ (S. 372 bis 374) einen angemessenen Platz und rein sachliche Exposition eingeräumt. Zum Beweise dessen mache ich den Referenten auf ein ihm zugängliches durchaus objektives — beispielsweise meine Wertschätzung des periodischen Systems nicht billigendes — Referat²) von Ostwald über jene 1. Auflage aufmerksam, an dessen Schluß es heißt: „Mit gleichem Dank ist die Erwähnung der Theorie der Lösungen, sowie der elektrolytischen Dissoziation (S. 371—374) anzuerkennen, an deren kurzer Darstellung nichts auszusetzen ist. W. O.“

I.

Da hiernach die Sievert'sche Motivierung für die sehr weitgehende Einschränkung, mit welcher ich die „Theorie der elektrolytischen Dissoziation“ noch gelten lasse, in Wegfall kommt, könnte man mir den Vorwurf machen, daß ich eine anfänglich richtig vorgetragene Hypothese in den späteren Auflagen des Lehrbuchs ohne triftige Gründe auf die Seite geschoben habe. Nichts ist indessen weniger der Fall, und hier beginnt das außerordentliche Interesse des Problems für die angewandte Chemie und für die Leser der dieser gewidmeten Zeitschrift.

Die elektrolytische Lösungstheorie stand von Anfang an nicht so einwandfrei da, daß ich sie (l. c.) ohne Vorbehalt hätte erörtern können, und ich mußte daher beifügen: „Bestätigt sich, wie wohl anzunehmen ist, die Dissoziationstheorie in ihrer heutigen oder einer vielleicht modifizierten Form...“ Eingehendere Beschäftigung mit den Fettsäuren und Seifen gestattete mir alsbald, die von mir, vorläufig auf die Autorität ihrer Vertreter hin angenommenen Lösungstheorien, in ihrem ganzen Umfange und bezüglich ihrer Brauchbarkeit, auf diesem für die Praxis so hervorragend wichtigen Gebiete zu prüfen. Aber jene Theorie der Lösungen versagte bei den Seifen vollständig, denn diese erwiesen sich, wie ich und meine Mitarbeiter fanden, schon bei mäßiger Molekulargröße

¹) Die letzte dieser Besprechungen findet sich in dieser Z. 1905, S. 362, Referat Sievert's. Sie bringt im wesentlichen dieselben Ausstellungen, wie eine oder zwei vorausgegangene Kritiken, und wurde auch nur durch den zufälligen Umstand, daß sie mir in den Ferien zukam, die letzte Veranstaltung zu obigen Darlegungen.

²) Z. physikal. Chem. 8, 698 (1891).

und mäßiger Konzentration ihrer wässrigen Lösung als sog. Kolloide.³⁾ Waren diese meine Beobachtungen im wesentlichen richtig, dann reichte die Gültigkeit der elektrolytischen Dissoziationshypothese, selbst wenn sie in Grenzfällen brauchbar war, auf dem Gebiet hochmolekularer Salze nicht weit.

Im guten Glauben an jene Hypothese wie die Lösungstheorien überhaupt bezweifelte man deshalb sofort die Richtigkeit, oder nachdem man sich von dieser überzeugt, doch die richtige Deutung meiner Beobachtungen, und Kahlenberg und Schreiner⁴⁾ meinten, mich tatsächlich widerlegen zu können, indem sie zu zeigen suchten, daß eine Seifenlösung, die beim Sieden genau dieselbe Temperatur wie siedendes reines Wasser hat, nicht richtig siede („man könnte es wohl ein Pseudosieden nennen“, l. c. 557). Es war mir ein Leichtes, demgegenüber die vollkommene Zuverlässigkeit meiner allerdings von der Theorie der Lösungen nicht vorausgesehenen und noch viel weniger für dieselbe erklärlichen Wahrnehmungen zu erweisen, indem ich der ohne Veränderung des zuvor eingestellten Wassersiedepunkts lebhaft, unter nur sehr geringem Schäumen kochenden Seifenlösung eine abgewogene kleine Menge Chlornatrium oder Bromkalium zufügte, worauf dann in wenigen Sekunden genau die für diese letzteren Salze bekannte, normale Sieden des Lösungsmittels voraussetzende Siedeerhöhung eintrat⁵⁾. Die Frage war damit im positiven Sinne für mich entschieden. Trotzdem findet man in einer Arbeit des Herrn F. G. Donnan, der seine Versuche in den Laboratorien des Herrn van't Hoff und schließlich Ramsays durchführte, ein halbes Jahr nachher noch die unrichtige Behauptung: „Die Krafftschen Siedeerscheinungen finden wohl ihre Erklärung in dem starken Schäumen der Seifenlösungen, wie Kahlenberg und Schreiner richtig sagen, aber das Wesen des Schäumens deuten sie (K. und S.) nicht richtig an.“ Folgt die angeblich richtige Erklärung der Schaumbildung, auf die ich unten zurückkomme. Im übrigen erklärt sich der verspätete Widerspruch Donnans gegen meine Annahme, daß Seifenlösungen kolloidal sind und seine Anlehnung an K. und S. daraus, daß die Arbeit Donnans erst ein Jahr nach ihrem Abschluß gedruckt wurde.⁶⁾ Bereits 1900 erschien dann auch ein Aufsatz von Smits⁷⁾, der mit den Worten beginnt: „Die von F. Krafft ausgeführten Siedepunktsbestimmungen konzentrierter Seifenlösungen, wobei der Beckmannsche Apparat verwendet wurde, haben zu dem überraschenden Resultat geführt, daß der Siedepunkt einer konzentrierten Seifenlösung identisch ist mit demjenigen reinen Wassers. Auf Grund dieser Erscheinung hat Krafft gemeint, die Seifen unter die Kolloide klassifizieren zu müssen...“ Indem Smits zu seinen eigenen Versuchen, die in einem von ihm beschriebenen Siedeapparat gemacht wurden, übergeht, meint er

zunächst zwar noch, das siedende Wasser müsse bei meinen Versuchen merkbar überhitzt gewesen sein, und übersieht dabei einen Augenblick die richtige Siedepunkterhöhung, welche von mir nach Einwüfen von Kochsalz, Bromkalium usw. stets erhalten wurde; Smits hat auch mit dem bei ganz reinen Präparaten äußerst dünnflüssigen und leicht platzenden (s. u.) Schaume stark zu kämpfen; er kommt aber bei der Zusammenfassung seiner sonst sorgfältigen Versuche zu dem Endresultate: „Da eine konzentrierte Natriumpalmitatlösung einen Siedepunkt und eine Dampfspannung besitzt wie reines Wasser, ist man berechtigt, mit Krafft zu behaupten, daß diese konzentrierte Lösung kolloidal ist.“ Irrig ist nur die Behauptung von Smits, daß die Seifen in konz. Lösung nicht hydrolytisch gespalten seien, was ich durch Feststellung ihrer Kristallisationstemperaturen streng bewiesen habe.

Die Genauigkeit meiner Beobachtungen kennend, war ich inzwischen, ohne das Resultat solcher Erörterungen abzuwarten, auf dem betretenen Wege weiter gegangen. Ich hatte⁸⁾ die Seifenlösungen erkannt als Aggregate außerordentlich vieler kleinster Zellen, mit zähflüssigen Wänden von isolierten Fettsäure- und Alkalimolekülen und erfüllt mit Wasser, also als einen wabenähnlichen Bau, der kleinste Körper wie ein Netz umspannen kann und derart z. B. Fetten und Ölen, oder Staubeilchen gegenüber emulgierend wirkt, wie schon Chevreul betonte; daß in einem solchen System von Fettsäure—Wasser—Alkali die Oberflächenspannung sowohl Fetten und Ölen, wie auch Wasser und verdünnten wässrigen Lösungen gegenüber = 0 ist, versteht sich von selbst. Ebenso liegt auf der Hand, daß ein solch labiles System je nach Bedarf auch die Säure oder Alkali darbietet. Vor allem aber hatte ich in den obigen Arbeiten experimentell nachgewiesen, daß der Kolloidzustand, welcher Eigentümlichkeiten des festen und kristallisierten Zustandes mit solchen des labilen und tropfbarflüssigen vereinigt und daher in dem uralten, aus drei mehr oder weniger getrennten Aggregatzuständen gebildeten System keine beschränkte Stätte hat — in der Reihe der fettsauren Salze von der Molekulargröße der Fettsäure abhängt: bei Acetaten mit den üblichen Mitteln noch nicht erkennbar, beginnt er sich bei Pelargonaten schon deutlich zu äußern und ist bei Palmitaten, Stearaten, Oleaten, Erukaten usw. unverkennbar. Aber die Base der untersuchten Seifen, das Natron und das Kali, war in den betreffenden Versuchsreihen nicht gewechselt worden. — Wie nun, wenn man auch das Molekulargewicht der Base vergrößerte und ihre Wasserlöslichkeit verringerte, dann müßten zweifellos sehr vollkommene Kolloide, ausgezeichnete Membranbildner, zustande kommen: man müßte gewiß irgend etwas von der durch mich in meiner „Theorie kolloidaler Lösungen“ angenommenen schwammigen oder zellenförmigen Struktur — der einfachen Folge zusammenhängender Bläschen — schon durch das Mikroskop sehen können. R. Funcke und ich traten dieser in technischer wie biologischer

³⁾ Berl. Berichte **27**, 1747 (1894); **28**, 2566 (1895); **29**, 1328 (1896).

⁴⁾ Z. physikal. Chem. **21**, 552 (1898).

⁵⁾ Berl. Berichte **32**, 1584 (1899).

⁶⁾ Z. physikal. Chem. **31**, 42 (1899).

⁷⁾ Vgl. Z. physikal. Chem. **45**, 608 (1903).

⁸⁾ Berl. Berichte **29**, 1334 (1896): Über eine Theorie der kolloidalen Lösungen.

Hinsicht gleich wichtigen Frage näher, indem wir uns die kristallinen, aber leicht schmelzenden und dann ölförmigen Heptylaminseifen bereiteten, durch einfaches Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Heptylamin und Ölsäure usw., z. B. $C_{18}H_{34}O_2 + C_7H_{15} \cdot NH_2$.

Ich frage nun, was würde der Chemiker sagen, dem ein Öl beim Zusammenschütteln, ja schon bei einfacher Schichtung mit Wasser, unter den Händen sich in innigster Mischung mit letzterem in ein Haufwerk organisierter Gebilde, etwa vom äußeren Anblick eines von Wasser durchtränkten Haufens von Ameiseneiern, verwandelte? Gewiß würde er über eine solche Quellungserscheinung, unter Neubildung beweglicher, halb flüssiger, halb kristallinischer Organismen, wenn er sie unerwartet in solcher Vollkommenheit zu Gesicht bekäme, staunen und mit Recht denken, er sei der lebenspendenden Natur ein gut Stück näher gekommen. Tatsächlich hatten aber F u n c k e und ich, wie wir das auch ausführlich beschrieben haben⁹⁾, den Obigem entsprechenden Anblick, unter dem Mikroskop oder einer guten Lupe, beim Zusammenbringen ölförmiger oder auf einem heizbaren Objektische geschmolzener Heptylaminseifen mit reinem Wasser. Die sich bildenden Quellungskörper treten unter wechselnden Bedingungen in unerschöpflichem Formenreichtum auf, und das eine Zeitlang sich fortsetzende Wachstum sowie die unter günstigen Bedingungen monatelang fort dauernde Beweglichkeit der entstandenen Objekte geben diesen Phänomenen immer neuen Reiz. Läßt man das Wasser zu einem durch ein Deckglas fixierten Öltröpfchen zutreten, dann resultiert ein zusammenhängender Zellenkomplex, so wie ich ihn bereits 1896 für gewöhnliche Seifenlösungen von ultramikroskopischer Struktur in meiner Theorie kolloidaler Lösungen (I. c.) angenommen hatte. Es ist nicht möglich, eine Theorie in augenfälliger Weise aus der nicht direkt sichtbaren Molekularwelt in das Bereich des unmittelbar Wahrnehmbaren überzuführen, als dies hier geschehen¹⁰⁾. Wir waren unabhängig in ein zwar fernliegendes, doch manchem Forscher, wie eine Umschau in der Literatur ergab, nicht ganz unbekanntes Gebiet eingedrungen: machte doch schon V i r c h o w, veranlaßt durch Andere, 1854 auf ähnliche Beobachtungen an quellbarer Gehirns substanz aufmerksam, während N e u b a u e r 1866 zuerst mit Ölsäure und überschüssigem Ammoniak sogenannte Myelinformen herstellen konnte.

Die Folgerungen aus der Wahrnehmung, daß schon einfache Seifenlösungen den modernen Lösungstheorien nicht mehr gehorchen, ergeben sich für die angewandte Chemie ganz von selbst. Da es nämlich, dem modernen Synthetiker zugänglich, eine gering taxiert nach Hunderttausenden zählende Menge hochmolekularer Kombinationen von Carbonsäuren und Aminverbindungen gibt, welche sich meinen Beobachtungen gemäß wie „Kolloide“ verhalten, und namentlich solche mehr

oder weniger flüssigen und zelligen oder schwammige Strukturen, gleich denen der Lebewesen, mit Wasser zu bilden vermögen, so war schon bei meinen ersten Versuchen — die zu einer Verwertung der modernen Lösungstheorien, falls sie allgemein brauchbar waren, hätten führen müssen — die Zahl der Fälle, in denen die jenen Theorien zu Grunde liegenden, an und für sich gewiß interessanten Regelmäßigkeiten teilweise oder ganz ausbleiben, in einer so einfach zusammengesetzten Salzgruppe, wie derjenigen der Aminseifen, mindestens ebenso groß geworden, als die Zahl der in diese Theorien bekanntermaßen mehr oder weniger einrangierenden Fälle. Und niemand kann heutzutage bezweifeln, daß die Zahl der sog. Kristalloide gegenüber derjenigen der sog. Kolloide äußerst gering ist. Hiernach sind die Angriffe auf meine Beobachtungen seitens der modernen Lösungstheoretiker sehr begreiflich, da der Vertreter einer neuen, anfangs vielversprechenden Richtung sich ohne zwingende Gründe niemals entschließen wird, die praktische Bedeutung seines Forschungsgebietes plötzlich ganz gewaltig einzuschränken.

Übrigens wird man bei näherem Zusehen in meinen Arbeiten finden, daß ich keinen unvernünftigen Gegensatz zwischen den beiden großen, von G r a h a m aufgestellten Körperklassen vorgefunden oder behauptet habe. Es wäre daher auch vollkommen unzutreffend, mich als einen „Gegner“ der modernen Lösungstheorien zu bezeichnen. Vielmehr ergibt sich aus meinen Messungen über das Verhalten der fettsauren Alkalisalze usw. klar und deutlich, daß die in der Klasse der Kristalloide hervortretenden, von jenen Theorien freilich ausschließlich verwerteten Eigenschaften schrittweise mit wachsendem Molekulargewicht in diejenigen der sog. Kolloide übergehen. Das Haupthindernis für die sofortige Verschmelzung dieser sonach nur scheinbaren Gegensätze ist der heutige Stand der Molekularphysik.

II.

Von dem experimentell sicheren Standpunkte meiner Seifenversuche aus konnte ich mit Leichtigkeit in das unbekannte Land der Kolloide weiter vordringen, und ich habe das, zu meiner vorläufigen Orientierung, zunächst auch auf einem der technisch wichtigsten Gebiete, dem der F a r b s t o f f e, getan. Der Kürze wegen zitiere ich über die fraglichen Versuche hier nur ein Referat von F r i e d l ä n d e r¹¹⁾: „Im Anschluß an eine ausführliche Untersuchung über das kolloidale Verhalten von Seifenlösungen hat K r a f f t¹²⁾ Betrachtungen über die Vorgänge beim Färben von Baumwolle angestellt, die zum teil experimentell bestätigt werden konnten und geeignet sind, neues Licht auf den Färbeprozess zu werfen. K r a f f t wies auf die Tatsache hin, daß es sich in der Baumwollfärberei stets um Farbstoffe handelt, die entweder bereits als solche schon oder in Verbindung mit anderen als Beizen benutzten Substanzen als Kolloide auftreten. Es gelang ihm zu zeigen, das beispielsweise die direkt färbenden Baumwollazofarbstoffe in Lösung im Gegensatz zu nicht

⁹⁾ Z. physiol. Chem. **35**, 364 und 376 (1902) mit Mikrophotographien und ausführlicher Literaturangabe; vgl. bereits Berl. Berichte **33**, 3210 (1900).

¹⁰⁾ Vgl. auch Berl. Berichte **32**, 1603 (1899).

¹¹⁾ Jahrb. d. Chem. **9**, 448 (1900).

¹²⁾ Berl. Berichte **32**, 1608 (1899).

direkt färbenden gut kristallisierenden, wie Fuchsin, Kristallviolett usw., kaum eine Gefrierpunkts-erniedrigung des Wassers herbeiführen, durch Pergamentpapier nicht diffundieren, sich aus konzentrierter Lösung schleimig ausscheiden — kurz einen kolloidalen Charakter besitzen. Dasselbe ist aber auch der Fall bei den zum Färben benutzten Tanninen der basischen Farbstoffe und ferner bei den Lacken der an sich schon kolloidalen Oxydhydrate des Eisens, Aluminiums, Chroms und Zinns mit Beizenfarbstoffen, sowie namentlich mit deren seifenartigen Verbindungen mit den Fettsäuren des Türkischrotöls. Derartige hochmolekulare Komplexe scheiden sich nun mit Vorliebe „globomorph“ in Form sphäroidaler, mikroskopischer Gebilde aus, welche in hohem Maße die Fähigkeit des Anhaftens an Oberflächen anderer Körper, namentlich in der Wärme, besitzen. Das Färben besteht hiernach in der Ausscheidung kolloidaler gefärbter Verbindungen auf und in der Faser und die Eigenschaft eines Farbstoffs, Baumwolle direkt zu färben, muß sich auch auf rein physikalischem Wege durch Untersuchung seiner Lösung konstatieren lassen. Derartige Betrachtungen können auch in praktischer Hinsicht zu interessanten Anregungen führen und verdienen jedenfalls weiter verfolgt zu werden.“ —

Mein Arbeitsplan gestattete mir nun dieses letztere zunächst nicht. Daß aber meine Resultate geeignet sind, den Interessenten zu dienen, ergibt sich aus einer weiteren Bemerkung desselben objektiven Referenten¹³⁾: „Es ist sicher kein Zufall, daß diejenigen Farbstoffe, welche Baumwolle direkt färben, wie Congorot usw., in Lösung kolloidal sind, und daß überhaupt bei der Baumwollfärberei auch bei Anwendung von Beizenfarbstoffen Kolloide wie Tonerde, Eisenoxyd, ferner Tannin usw. eine Hauptrolle spielen. Auf die einschlägigen Untersuchungen von Kraft wurde seiner Zeit auch gebührend hingewiesen, und es dürfte die rein physikalische Auffassung von dem Zustandekommen der Baumwollfärbungen immer mehr Boden gewonnen haben.“

Wenn man nun bedenkt, daß nur eine einzige der jetzt schon sehr zahlreichen Farbstoffgruppen, nämlich diejenige der Azofarbstoffe, wie kürzlich von berufener Seite hervorgehoben wurde, Millionen von Repräsentanten¹⁴⁾ einschließt, oder daß auch die voraussichtlich gleichfalls unüberschaubare Schar der Schwefelfarbstoffe zu den Kolloiden gehört, ebenso aber auch die übrigen hochmolekularen Farbstoffe —, so sieht man auf den ersten Blick, wie klein die Anzahl der Fälle im weiten Bereich der angewandten Chemie ist, welche sich in die „modernen Lösungstheorien“ auch nur formell, d. h. unter Annahme von deren Richtigkeit, einordnen lassen. Ich übertreibe nicht, wenn ich behaupte, daß dieses letztere bei Benutzung des Wassers, als des fast ausschließlich praktisch wichtigen Lösungsmittels, kaum für ein Prozent aller theoretisch und praktisch heute schon zugänglichen Fälle möglich erscheint. Und die bedingungslose Berechtigung jener Theorien für solche Grenzfälle ist sehr diskutierbar.

Da erscheint es mir ganz unnötig, den Leser eines kurzen Lehrbuchs der Anorganischen Chemie, in dessen Bereich allerdings verhältnismäßig etwas mehr derartige Beispiele gehören — in Hinblick auf die zahllosen Silikate usw. aber auch schließlich nur ein kleiner Teil — mit dem heutigen Stande des Streits um ganz speziell die elektrolitische Dissoziationstheorie bekannt zu machen.

Jedermann weiß, daß die Definitionen „Kolloidsubstanz“ oder „kolloidale Lösungen“ neben wichtigen positiven Eigenschaften vom heutigen Standpunkte aus noch mehr Verneinungen einbegreifen: vor allem, daß man das Molekulargewicht der Kolloide mittels der kryoskopischen oder ebullioskopischen Methoden usw. nicht mehr bestimmen kann. Es war ein entschiedener und verhängnisvoller, weil Jahrzehnte aufhaltender Irrtum der modernen Lösungstheorien, in solchen Fällen auf ganz ungeheuerliche Molekulargewichte zu schließen: keine Substanz mit dem Molekulargewicht 10 000 oder 20 000 dürfte in Wasser noch löslich, auch nur durch dasselbe ohne Zersetzung dauernd in Suspension zu bringen sein — wenn solche Substanzen existieren.

Man hat beispielsweise geglaubt, für hochkondensierte Kohlehydrate und für Eiweißstoffe — es sind ja das die, neben den höheren Fettkörpern, einschließlich der Fette und Seifen, wichtigsten beiden anderen Körperklassen für die angewandte Chemie —, auf enorme Molekulargrößen schließen zu müssen, auf Grund der mehr oder weniger vollständig ausbleibenden Gefrierpunkts-erniedrigungen resp. Siedepunkts-erhöhungen. Der von mir geführte Nachweis nun, daß die Seifen und ähnliche Salze, wie Hexadecylaminchlorhydrat $C_{16}H_{33}.NH_3Cl$, deren mäßige Molekulargröße nicht zu bezweifeln ist, sich wie Kolloide verhalten, läßt jene Schlüsse auf solch' ungeheueren Molekulargewichte, wie man sie aus den modernen Lösungstheorien hat ziehen wollen, für die Eiweißstoffe z. B. als eine unhaltbare Fiktion erscheinen.¹⁵⁾ Gewiß ergeben gerade meine Studien auch, daß ein in Wasser gelöstes Kolloid einen einzigen zellen- oder wabenförmigen Molekularkomplex bildet, aber an dessen Aufbau beteiligen sich doch nur verhältnismäßig kleine chemische Moleküle.

Erst seitdem man durch meine Versuche weiß, daß der Kolloidzustand schon bei verhältnismäßig niedrigen Molekulargewichten, in wässrigen Lösungen, beginnen kann, haben die Eiweißstoffe die Unnahbarkeit der ungeheueren Molekulargröße verloren, mit welcher die modernen Lösungstheorien sie umgaben, und scheuen sich die bedeutendsten Forscher nicht mehr, beispielsweise für die sog. Protamine Molekularformeln mit einer durchaus nicht ungewöhnlichen Kohlenstoffatomzahl anzunehmen. Und täuscht nicht alles, so wird auch dieses wichtigste Gebiet der Chemie in absehbarer Zeit den Schrecken des Unnahbaren verloren haben, wenn auch vielleicht die endgültige Lösung jetzt noch nicht vor auszusehen ist.

Dem Referenten S. gegenüber muß aber in Hinblick auf die beiden letztgenannten Gebiete betont werden, daß die Zahl der kristalloiden

¹³⁾ Jahrb. d. Chem. **13**, 520 (1903).

¹⁴⁾ Diese Z. 1904, 1809.

¹⁵⁾ Berl. Berichte **32**, 1585 (1899).

Verbindungen eine sehr geringe ist gegenüber der *ersten* Menge kolloidaler Substanzen, denen, obwohl sie für die angewandte Chemie von größter Wichtigkeit sind, die modernen Lösungstheorien leider ratlos gegenüberstehen. In engem Zusammenhang mit diesen letzteren befindet sich aber auch die von mir nach Ansicht des Referenten viel zu sehr eingeschränkte „Theorie der elektrolytischen Dissoziation“. Dieselbe hat nun eine eingehende Besprechung gefunden in dieser Z. (1902, S. 525, 561, 585), aus welcher gleichfalls hervorgeht, wie begrenzt die Anwendbarkeit (l. c. S. 591) dieser Hypothese ist; warum man dieselbe nicht weiter entwickeln und auf die anfangs nicht vorgesehenen Fälle auch nicht anwenden kann, sagt uns der Verfasser jener Aufsätze sehr deutlich (l. c. S. 567): „Die Frage nach dem eigentlichen Grunde der elektrolytischen Dissoziation, der Wirkungsweise der Lösungsmittel und der endgültigen Formel des Verdünnungsgesetzes steht heute im Mittelpunkt des Interesses, ohne daß ihre Lösung schon abzusehen wäre.“ Es sind das aber gerade diejenigen Fragen, welche die Theorie, um wirklich auf den Namen einer solchen Anspruch machen zu können, von Anfang an hätte beantworten sollen. Weit entfernt, daß jetzt, drei Jahre später, die Sachlage geklärt, die Problemstellung mindestens scharf präzisiert wäre, findet sich z. B. im vorletzten Heft des Chemischen Centralblatts (1905, I, 712) ein Referat, das mit den Worten beginnt: „Die Arrheniussche Dissoziationstheorie ist unhaltbar geworden.“ Die bezügliche Untersuchung rührt von Kahlenberg her, der früher meine Ergebnisse über den kolloidalen Zustand gelöster Salze von nur mäßigem Molekulargewicht, auf Grund der modernen Lösungstheorien glaubte bezweifeln zu müssen (s. o.), womit er freilich keinen Erfolg haben konnte. Bei dieser Sachlage kann der objektive Verfasser chemischer Lehrbücher solchen Detailhypothesen nicht anders entgegenreten, als ich das getan: mit einer naturgemäß sehr beschränkten Anerkennung habe ich ja nicht zurückgehalten. Ich betone außerdem, daß die Frage in physikalisch-chemische Kompendien, teilweise auch in die Physik gehört. Meine eigenen Arbeiten auf diesem Gebiete berechtigen und zwingen mich schon allein zu diesem Standpunkt in einem kurzen Lehrbuch der Chemie. Meine im besprochenen Buch gestellte Frage nach den hervorragenden neuen Leistungen der Arrheniusschen Theorie auf dem Gebiete der Experimentalchemie kann man ja beantworten, falls man solche Leistungen kennt; daß einige bekannte Dinge erklärt werden, gereicht einer Theorie nicht zum dauernden Ansehen, wenn sie uns von da nicht zugleich auch durch die unerklärten und zu neuen Tatsachen mit derselben Sicherheit leitet, wie durch längst bekannte Gebiete. An solchen Theorien ist in der modernen Forschung zum Glück ja kein Mangel.

Mit Rücksicht auf meine Versuchsergebnisse sah sich, wie oben angegeben, auch F. G. Donnan¹⁶⁾ unter hervorragender Leitung zu eingehender Beschäftigung mit Seifenemulsionen veranlaßt. Dabei bestätigte er zwar meine Angaben, wonach

die Natronseifen beim Aufsteigen in der homogenen Reihe zunehmende Fähigkeit zur Membranbildung, also immer stärkeren kolloidalen Charakter, zeigen. Er beruft sich aber mir gegenüber auf Lord Rayleigh¹⁷⁾, welcher zum Schlusse komme, „daß reine Flüssigkeiten nicht schäumen, nur wenn sie gewisse Verunreinigungen enthalten, komme das Phänomen zum Vorschein. So wirken kleine Zusätze von Alkohol oder Essigsäure zu Wasser in dieser Richtung. Aber Substanzen wie Leim, Gelatine, Seife und Saponin besitzen in ganz kleinen Mengen eine außerordentlich starke Wirkung.“ Dem daraus gezogenen Schlusse Donnans: „Die Kraftschen Siedeerscheinungen finden wohl ihre Erklärung im starken Schäumen der Seifenlösungen“, entgegnete ich¹⁸⁾, es „sei nochmals ausdrücklich festzustellen, daß z. B. konzentrierte wässrige Lösungen von reinem Natriumoleat oder reinem Kaliumoleat ohne jedes auffallende Schäumen, fast so wie gewöhnliches Wasser, sieden und ihre vom Dampf aufgetriebenen dünnflüssigen Blasen in einem Siederohr kaum 1–2 cm hoch steigen, um momentan wieder zu platzen usw.“ Was aber das Schäumen als Folge von Verunreinigungen anbetreffe, so mache ich zwischen kristalloiden und kolloidalen Flüssigkeiten oder Lösungen keinen wesentlichen, sondern nur einen graduellen Unterschied. Lord Rayleigh äußere nun aber bezüglich der analogen Beschaffenheit aller Flüssigkeiten und Lösungen ganz dieselbe Ansicht wie ich, denn, wenn auch gewisse Flüssigkeiten oder Lösungen, beispielsweise Alkaliöleatlösungen nach Zusatz von Alkali oder Soda oder Kochsalz, besonders stark schäumen, tun andere dieses nur in geringem Maße, keine aber gar nicht. Lord Rayleigh sagt nämlich wörtlich (l. c. S. 86): „Now let us consider for a moment what is the meaning of foaming. A liquid foams when its films have a certain durability. Even in the case of pure water, alcohol and ether, these films exist.“ Aus dieser unleugbaren Tatsache, daß auch reines Wasser, Alkohol und Äther schäumen, ergibt sich aber, daß zur Erklärung des Schäumens, als einer allgemeinen Eigenschaft der Flüssigkeiten, die Erklärung des flüssigen Zustandes überhaupt gehört: eine Forderung, die so weit geht, daß noch keiner der Physikochemiker die in neuester Zeit über den Kolloidzustand arbeiteten, sich an sie herangewagt hat. Aber: zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz gibt es einen prinzipiellen Unterschied nicht.

„Dementsprechend“, sage ich nach ausdrücklichem Hinweis auf alle derartigen, dem Anfänger doch zweifellos ferne liegenden Aufgaben der vorgeschrittenen Forschung in der Vorrede zu der 5. Auflage der Anorg. Chemie, „ist der Verfasser dieses Buches sehr weit entfernt davon, eine gewisse Zurückhaltung bezüglich einiger dem reiferen Forscher gewiß nicht uninteressanter und demal- einst möglicherweise auch lohnender Probleme infolge fehlenden persönlichen Interesses oder gar aus Unkenntnis vorläufiger kleiner Erfolge zu üben. Aber vielleicht macht sich niemand eine klarere

¹⁷⁾ Proc. Roy. Inst. **13**, 85 (1890–1892).

¹⁸⁾ Z. physiol. Chem. **35**, 372 (1902).

¹⁶⁾ Z. physikal. Chem. **31**, 47 (1899).

Vorstellung, wie er selbst, von der bedauerlichen Tragweite des nach wie vor gänzlichen Mangels einer Molekularmechanik. Solange eine solche noch nicht vorhanden ist, fehlt auch einer Mechanik der Atome die Grundlage. Eine Lösungstheorie beispielsweise aufstellen zu wollen, ehe man eine Theorie der Lösungsmittel selbst hat, ehe man, mit anderen Worten, das Wesen des tropfbar flüssigen Zustandes klar erfaßt hat — das ist ein Bemühen, welches bestenfalls nur einen sehr kleinen Bruchteil der Wahrheit zutage fördern, kaum aber einen neuen leitenden Grundgedanken liefern kann¹⁹⁾.

III.

In seiner Abhandlung über die Natur der Seifenemulsionen sucht F. G. Donnan das Schäumen der Seifenlösungen auf Verunreinigungen zurückzuführen. Daß letztere ein ganz besonders starkes Schäumen veranlassen, wie dessen die oben genannten Physikochemiker nicht Herr werden konnten, wie ich selbst aber in meinen zahlreichen Versuchen mit tadellosen Präparaten es nicht beobachtete, gebe ich Herrn F. G. Donnan unbedingt zu. Ich habe mich oft davon überzeugt, daß man Seifenblasen durch gewisse kleine Zusätze für Tage und Wochen stabil machen kann. Überhaupt kennt jeder Chemiker, nicht nur der, welcher sich mit Eisen oder Glühstrümpfen beschäftigt, den Einfluß solcher kleiner Beimengungen und die oft sehr auffallenden Eigenschaften flüssiger wie fester Lösungen. Aber der kolloidale Zustand, in welchem sich zahllose Seifenlösungen, Farbstoffe, Eiweißkörper usw. befinden, ist ganz gewiß nicht die ausschließliche Folge von Verunreinigungen; denn daß solche, in sehr wechselnden Mengen vorhanden, z. B. die Siedepunkterhöhung des Wassers in etwa 20%igen Lösungen stets genau ausgleichen und glatt verhindern sollten, ist auch bei Unkenntnis meiner Arbeiten von vornherein ausgeschlossen.

Da F. G. Donnan aber seine Arbeit unter der ausgezeichneten Leitung des Herrn Prof. Ramsay ausgeführt hat, will ich an einem allgemein interessierenden Beispiel doch noch zeigen, daß es mir nie eingefallen ist, an den Folgeerscheinungen kleiner Beimengungen achtlos vorüberzugehen.

Unter den ersten Präparaten, die ich in meinem Heidelberger Laboratorium durch Schüler darstellen ließ, befand sich auch ein Pentadecylparatolyketon, $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_4.CH_3$. Über das unter 15 mm Druck nur einmal herausfraktionierte und sodann ebenfalls nur einmal aus einer größeren Menge Alkohol umkristallisierte Keton, dessen in üblicher Weise beobachteten Eigenschaften sich durch weitere Reinigung nicht merklich mehr änderten, sowie über ein homologes Pentadecylphenylketon $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_5$ bemerkte ich²⁰⁾: „Eine namentlich an anorganischen Substanzen, aber auch an Kohlenstoffverbindungen, wie der Weinsäure und dem Zucker, beobachtete aber noch nicht genügend aufgeklärte Eigenschaft fester Körper ist die Erzeugung von Lichterscheinungen durch den Einfluß mechanischer Ein-

wirkungen, welche der Kohäsion entgegenwirken, wie Zerbrehen oder Zerstoßen. Das in einer ersten Notiz über hochmolekulare Benzolderivate beschriebene Pentadecylphenylketon aus Palmitylchlorid und Benzol besitzt diese Eigentümlichkeit in hohem Grade; wenn man die in etwas größerer Menge neuerdings nochmals dargestellte, geschmolzene und wieder erstarrte Substanz zerbricht oder zerschneidet, so hat dieses intensive Lichterscheinungen an den Trennungsstellen zur Folge, die im dunkeln oder halbdunkeln Räume den Eindruck eines blaugrünen Funkensprühens machen“. In der nachfolgenden Beschreibung des aus diesem Anlaß durch einen Schüler dargestellten Pentadecylparatolyketons bemerke ich sodann (l. c. S. 2267): „An diesem Körper lassen sich Lichterscheinungen durch mechanische Einwirkung sehr schön beobachten . . . er zeigt beim Zerbrehen oder Zerreiben blaugrüne Funken von großer Intensität. Die kleinsten Fragmente besitzen selbst nach mehrwöchentlichem Liegen diese Eigenschaft noch . . . Man hat es hier in ausgeprägter Form mit einer Erscheinung zu tun, die in früherer Zeit weit mehr Beachtung gefunden hat, als in den letzten Jahren . . . Für den Chemiker, dem ja das Molekül im starren Zustande noch so wenig zugänglich ist, hat die Verfolgung dieses Gegenstandes vielleicht einiges Interesse“. Aber ich kam nach Besprechung mit einigen Physikern bald zur Ansicht, daß die Sache einstweilen die letzteren ausschließlich angehe, und überließ sie daher ihnen ganz. —

Ein Jahr darauf bemerkt E. Wiedemann in einer Abhandlung über die Mechanik des Leuchtens²¹⁾: „Auch andere Phosphoreszenzerscheinungen dürften mit solchen molekularen Umlagerungen zusammenhängen, so die Tribolumineszenz bei den von Krafft dargestellten kohlenstoffreichen Ketonen, z. B. Pentadecylparatolyketon usw. Zerbricht oder reibt man diese Körper, so tritt eine ausnehmend starke Lichtentwicklung ein. Bei der Tribolumineszenz dieser Körper hat man es zunächst mit einer Phosphoreszenz, d. h. mit einem ziemlich langen Nachleuchten zu tun. Zerbricht man ein Stückchen im Dunkeln und bewegt dasselbe schnell durch die Luft, so sieht man eine helle Lichtlinie von ziemlicher Länge. Die Ketone zeigen auch bei der Untersuchung im Phosphoroskop ein sehr helles Leuchten usw.“ Letztere Tatsache veranlaßte Lenard²²⁾, dem gleichfalls Präparate von mir zur Verfügung standen, gelegentlich der Beschreibung eines Phosphoroskops zu der Bemerkung: „Eines der prachtvollsten Objekte im neuen Phosphoroskop ist das von Prof. Krafft dargestellte, schon von E. Wiedemann untersuchte Pentadecylparatolyketon: es leuchtet intensiv und auch hier mit derselben grünen Farbe, wie beim Zerbrehen. Intensiv leuchten natürlich auch die Erdalkaliphosphore usw.“ Von größtem Nutzen sollten sich aber meine gelegentlichen Beobachtungen über diese Ketone erweisen, als bald darauf dasselbe Keton für Lenard ein unentbehrliches Reagens bei seinen bekannten

¹⁹⁾ F. Krafft, Anorg. Chem., 5. Aufl., Vorrede S. IX. (Oktober 1903).

²⁰⁾ Berl. Berichte 21, 2266 (1888).

²¹⁾ Wiedemanns Ann. 37, 228 (1889).

²²⁾ Wiedemanns Ann. 46, 639 (1892).

²³⁾ Wiedemanns Ann. 51, 230 (1894).

Arbeiten über Kathodenstrahlen wurde. In seiner grundlegenden Abhandlung: „Über Kathodenstrahlen“²³⁾, bemerkt derselbe: „Als phosphoreszenzfähiger Schirm ist Seidenpapier, getränkt mit Pentadecylparatolykton, besonders geeignet... Ein solcher Schirm ist durchscheinend, kann also von beiden Seiten gleich gut beobachtet werden und leuchtet viel heller als Uranglas, ohne Nachleuchten. Unter einem phosphoreszenzfähigen Schirm wird künftig stets so präpariertes Papier verstanden sein... Über das Keton siehe Kraft usw.“

Bekannt ist ja allgemein, wie die Versuche über Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen, Becquerelstrahlen und Radioaktivität einander folgten, und in welchem Zusammenhang sie stehen. Etwa $\frac{5}{4}$ Jahre vor Bekanntwerden der „Röntgenstrahlen“ erging an mich aus dem Würzburger physikalischen Institut das Ersuchen um Pentadecylparatolykton, dem entsprochen werden konnte. Aber dabei stellte sich gleichzeitig heraus, daß die so hervortretenden Eigenschaften des Pentadecylparatolyketons von minimalen Beimengungen wesentlich beeinflusst wurden: denn als ich bei dieser Gelegenheit durch einen Assistenten ein möglichst reines Keton unter meiner Aufsicht darstellen ließ, waren jene Eigenschaften sehr zurückgetreten, um nicht zu sagen: fast verschwunden. Ich erinnerte mich nunmehr, daß ich auch am Pentadecylphenylkton, als ich dasselbe erstmals selbst und in größter Reinheit dargestellt hatte, nichts besonders Auffälliges wahrnahm²⁴⁾. Dies führte mich zur Ansicht, daß das hervorragende Emissionsvermögen solcher Ketone wesentlich durch spurenweise Beimengungen beeinflusst werde, und habe ich mich damals — ob mit Recht oder Unrecht bleibe dahingestellt — gefragt, ob in solchen Präparaten nicht vielleicht eigenartige „galvanische oder Thermoelemente von molekularer Struktur“ vorlägen, die durch Licht und Wärme erregt werden; derart würden ja solche Erscheinungen bekannten physikalischen Kapiteln ein gereiht.

Wie man weiß, trat nun das Baryumplatincyanür als Reagens in den Vordergrund. Mit dem Beginn der modernen Strahlenforschung sind aber meine persönlichen und experimentellen Erfahrungen aufs engste verknüpft. Den neueren Ablenkungen dieser Forschung stehe ich fremd gegenüber.

Vielleicht wäre ich auch nie auf diese Dinge zurückgekommen, die ja für mich nebensächlich waren, und zu deren Verfolgung es mir an Zeit gebrach, nachdem ich mir nur die Ketone noch näher angesehen hatte. Nun glaubt aber Sieverts (l. c.), mir nicht nur „Scheu“ vor Reproduktion neuer Theorien, sondern auch unter Hinweis auf jene Strahlenforschung solche vor Kenntnisnahme neuer Tatsachen vorwerfen zu sollen, um es zu beweisen, daß das besprochene Lehrbuch nicht „modern“ sei. Er sagt: „... auch experimentellen Tatsachen gegenüber verhält er (Kraft) sich ablehnend. So sind dem Uran und seinen Verbindungen $2\frac{1}{2}$ Druck-

seiten gewidmet, ohne daß die radioaktiven Eigenschaften oder gar das Radium selbst mit einer Silbe Erwähnung fände; auch im Register fehlt das Wort „Radium“.

Erinnert man sich an den sachlich von ihm begründeten Ausspruch C l e m e n s W i n k l e r s²⁵⁾: „In Anbetracht des Radiumtaumels, welcher gegenwärtig die Welt beherrscht und sich in nicht geringem Grade auch in Laienkreisen bemerkbar macht, hat es für den Chemiker etwas Bedrückendes, über das vor nunmehr fast sechs Jahren entdeckte Radium noch immer nicht mehr berichten zu können, als daß es dem Baryum täuschend ähnlich ist, nur daß ihm ein höheres Atomgewicht als diesem und die wunderbare, selbsttätige Strahlung zukommt. Die chemische Eigenart des Radiums ist noch immer fast unbekannt usw.“ — dann könnte man auf den Gedanken kommen, ich hätte in der Tat eine gewisse „Scheu“ gehabt, diesen Gegenstand in meinem Lehrbuch zu besprechen.

Der Referent erwähnt indessen nicht, daß die von ihm im März 1905 angegriffene 5. Auflage jenes Buchs bereits im Oktober 1903 erschien; und die bekanntlich negativen Befunde über die angeblich dem „Radium“ ähnlichen neuen Elemente „Actinium“ und „Polonium“ mußten damals zur ganz objektiven Ansicht führen, daß auch das erstere noch nicht genügend sicher gestellt sei, um seine merkwürdigen Eigenschaften, wie man wollte, auf seine elementare Natur zurückführen zu können. Solange ist aber die Erörterung dieser Phänomene Aufgabe des Physikers. Beim Uran (S. 456) liest man in dem Lehrbuch die Angabe: „Nahe verwandt mit dem Uranpecherz ist der Cleveit, aus dem wie aus anderen seltenen Mineralien beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sich Helium entwickelt (S. 62).“ — und S. 62 werden zahlreiche ähnliche Vorkommnisse des Heliums erwähnt. Als man nun fand, daß sich Helium auch aus „Radiumbromid“ mit Wasser gewinnen läßt, schien damit — solange der Charakter des Radiums, namentlich seine vollkommene Reinheit noch fraglich war — vorläufig nichts wesentlich Neues entdeckt; abgesehen davon, daß die Auflage bereits gedruckt war, als die ersten bezüglichen Beobachtungen (vom Juli 1903) allgemeiner bekannt wurden. Sonst wäre diese Tatsache den analogen angereicht, damit auch das „Radium“ genannt, und der Referent vielleicht befriedigt worden.

Einstweilen sind — C l e m e n s W i n k l e r l. c. S. 1656 — „weder Verbindungen des Radiums hinlänglich genau untersucht worden, noch kennt man bestimmte, nur ihm eigentümliche Reaktionen. Ausschlaggebend für seine Erhebung zum selbständigen Element ist eigentlich nur die Bestimmung des Atomgewichts gewesen...“. Aber ob das Atomgewicht 225 oder 258 oder ein anderes ist, kann der objektive Zuschauer auch heute noch nicht mit Sicherheit in Erfahrung bringen, und im Sommer 1903 war das genau ebenso.

In solchen Fällen erwächst aber dem kompetenten und vorsichtigen Autor eines kürzeren Lehrbuchs, der eine vorläufig noch zuwartende Haltung denselben gegenüber einnimmt, aus dieser

²⁴⁾ Berl. Berichte **19**, 2982 ff. (1886).

²⁵⁾ Berl. Berichte **37**, 1655—1662. (April 1904).

letzteren nicht der geringste Vorwurf. Da ich persönlich außerdem, wie aus dem Obigen hervorgeht, einer der ersten Chemiker war, der sich in der neueren Zeit für ganz auffallende Emissionserscheinungen an chemischen Präparaten wieder interessierte, und die Aufmerksamkeit auf derartige lenkte, habe ich das erfolgreiche Tasten und Suchen auf diesem Gebiete mit einem durch eigene Erfahrung geschärften Blick verfolgen können. Wissend, daß die sonderbaren und oft genannten Eigenschaften meiner hochmolekularen Ketone, die Schülerpräparate waren, ins Bereich „fester Lösungen“ gehören, insofern sie von kleinsten Beimengungen wesentlich beeinflußt werden, — und ich habe hieraus nie ein Geheimnis gemacht —, durfte ich eine ähnliche Möglichkeit auch vom ersten Tage an für Actinium, Polonium, Radium, Emanium, Berzelium, Carolinium usw. annehmen. Daraus folgt aber, daß von der Frage, ob hier neue hochatomige chemische Elemente vorliegen, diejenige nach der Ursache der physikalischen Erscheinungen noch mit ganz anderer Sorgfalt zu trennen und zu beantworten ist, als dies mehrere Jahre hindurch geschah. Erst daraufhin werden die Ergebnisse der Strahlenforschung den vollen praktischen Nutzen bringen, den sie versprechen. Und darum ist es erfreulich, daß wohlgeschulte Forscher, denen Mittel und Zeit für derartiges zur Verfügung stehen, sich neuerdings dieses Kapitels der festen Lösungen angenommen haben. Infolge dessen wird auch hier die Erfahrung dem Blick der „modernen Lösungstheorien“ weit voraneilen.

Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung.

Von A. SIEVERTS, Leipzig.

(Eingeg. d. 18.5. 1905.)

In der vorstehenden Abhandlung bildet meine Besprechung von Kraffts „Kurzem Lehrbuch der anorganischen Chemie“¹⁾ den Ausgangspunkt; ich möchte deshalb mit wenigen Worten auf die Ausführungen Kraffts eingehen. Es hat mir selbstverständlich fern gelegen, zu glauben, Krafft enthalte seinen Lesern die Dissoziationstheorie von Arrhenius aus unsachlichen Gründen vor. Wenn ich die Scheu des Verf., neue Theorien in sein Lehrbuch aufzunehmen für begreiflich erklärte, so setzte ich eben voraus, daß seine wissenschaftliche Überzeugung ihn zu solcher Zurückhaltung bewogen habe.

Krafft hat in seiner Abhandlung eine Reihe interessanter, von ihm selbst gefundener Tatsachen zusammengestellt, die sich der Theorie von Arrhenius nicht fügen. Aber aus der Erkenntnis, daß die meisten Seifen sich in Wasser als Kolloide lösen, vermag ich nicht den Schluß zu ziehen, daß die Dissoziationstheorie für ein Lehrbuch der anorganischen Chemie eine nebenher in 12 kleingedruckten Zeilen zu erledigende Detailhypothese sei. Noch weniger kann ich dem Verf. folgen, wenn er die Berechtigung dazu aus der Berechnung ableitet, daß im weiten Bereich der angewandten

Chemie kaum ein Prozent aller theoretisch und praktisch schon heute zugänglichen Fälle sich der modernen Lösungstheorie auch nur formell unterordnet. Ich weiß nicht, ob diese Rechnung richtig ist, aber ich möchte daran erinnern, daß für jeden Chemiker die Beschäftigung mit der analytischen Chemie die Grundlage aller angewandten Chemie bildet, daß in der chemischen Technik wohl kaum ein Prozeß verläuft, bei dem nicht Säuren, Basen oder Salze eine Rolle spielen. Was die Theorie von Arrhenius für die Erkenntnis dieser Körperklassen und für die wissenschaftliche Durchdringung der analytischen Chemie geleistet hat, brauche ich hier nicht auseinander zu setzen²⁾. Ein Lehrbuch der anorganischen Chemie, das aus didaktischen oder anderen Gründen die modernen Anschauungen über die Lösung von Elektrolyten nicht überall konsequent zur Darstellung bringt, sollte wenigstens dem Lernenden eine Ahnung davon geben, daß „der Gedanke von Arrhenius zu den bedeutendsten und fruchtbarsten gehört, die je der theoretischen Chemie geschenkt worden sind“. Dieser Satz, mit dem Abegg seine Monographie über „Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation“³⁾ schließt, würde noch ebenso zu Recht bestehen, wenn die Dissoziationstheorie überholt oder widerlegt worden wäre. Einstweilen ist beides noch nicht der Fall und fast alle chemischen Arbeiten, die sich mit Lösungen von Elektrolyten beschäftigen, bedienen sich der Vorstellungen der Theorie von Arrhenius. Ein modernes Lehrbuch der anorganischen Chemie hat dafür Sorge zu tragen, daß der Leser Anschauungen, die so häufig in der Literatur benutzt werden, nicht fremd und verständnislos gegenübersteht.

Bei der Erwähnung, daß in dem Abschnitt über das Uran und die Uranverbindungen jede Angabe über radioaktive Eigenschaften oder gar das Radium fehle, war ich mir durchaus bewußt, daß die Drucklegung des Krafftschen Lehrbuches in die erste Hälfte des Jahres 1903 fiel, in eine Zeit also, wo die Umwandlung des Radiums in Helium noch nicht bekannt war⁴⁾. Die radio-

²⁾ Ich kann das um so eher unterlassen, als die Theorie der elektrolytischen Dissoziation in dieser Z. (1902, 525, 561 u. 585) in einer auch von Krafft zitierten Abhandlung von Roloff eingehend gewürdigt worden ist. Roloff stellt die Dissoziationstheorie als logische Konsequenz der experimentellen Arbeit eines halben Jahrhunderts dar, er schildert ihre Entwicklung und die gegen ihre Berechtigung erhobenen Widersprüche, und kommt bei den Anwendungen der Dissoziationstheorie zu dem Ergebnis der „unverkennbaren praktischen Überlegenheit der modernen Anschauungen über die älteren“.

³⁾ In Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 8, Breslau 1903.

⁴⁾ Die Besprechung des Krafftschen Lehrbuches in dieser Z. ist durch äußere Umstände verzögert worden. Ich habe aber im Auge behalten, daß die Literatur nur etwa bis Mai 1903 verarbeitet sein konnte; ich hätte sonst z. B. erwähnen müssen, daß beim Titanetrafluorid und Fluorstickstoff die im Juni und September 1903 von Ruff und seinen Mitarbeitern veröffentlichten Arbeiten (vgl. Berl. Berichte 36, 1777 und 2677) nicht berücksichtigt sind.

¹⁾ Vgl. diese Z. 1905, 362.