

Absatz 4. Die Vereinbarung ist nichtig, wenn der Angestellte zur Zeit des Abschlusses minderjährig ist.

§ 133 g.

Gibt der Gewerbeunternehmer durch vertragswidriges Verhalten dem Angestellten Grund, das Dienstverhältnis gemäß den Vorschriften der § 133 b, 133 d aufzulösen, so kann er aus einer Vereinbarung der im § 133 f. bezeichneten Art Ansprüche nicht geltend machen.

Eine Vereinbarung, die dieser Vorschrift zuwiderläuft, ist nichtig.“

Wenn nun auch durch die Auflösung des Reichstages die gesetzliche Regelung dieser Frage um eine erhebliche Zeit verschoben ist, so haben wir doch keinen Zweifel daran, daß die meisten Firmen der chemischen Industrie, wenn nicht alle, schon jetzt ohne gesetzlichen Zwang und aus freier Entschließung eine Abänderung der betreffenden Bestimmungen ihrer Anstellungsverträge im Sinne jener Beschlüsse vornehmen werden. Damit ist dann den technischen Angestellten unserer Industrie die Beruhigung für ihre Zukunft gegeben, deren sie für ein erfolgreiches und befriedigtes Arbeiten bedürfen und zugleich der leider in letzter Zeit auch bei uns bemerkbar gewordenen Maulwurfsarbeit, der gehässigen Agitation, der Verbreitung unwahrer Nachrichten und Schürung von Unzufriedenheit in anonymem Gewande der Boden entzogen.

Zum Schluß möge nicht unerwähnt bleiben, daß, wenn auch diese lobenswerte Verständigung unter den Vertretern der chemischen Industrie im Interesse ihrer Angestellten aus freier Entschließung heraus, ohne Zwang und Druck von oben oder unten, lediglich und allein geleitet vom Geschäfts-, Berufs- und Standesinteresse erfolgt ist, der Verein deutscher Chemiker, der alle Vertreter der Chemie, Männer der Wissenschaft und Technik, Inhaber, Leiter und Angestellte der chemischen Industrie gleichmäßig umfaßt, das Recht für sich in Anspruch nehmen darf, den neutralen Boden gebildet zu haben, auf dem diese Verständigung herangereift ist. Möge auch zukünftig in unserm Verein stets der Friede unter sämtlichen Mitgliedern gewahrt bleiben und etwaige Unruhestifter die verdiente Verachtung treffen.

Elberfeld, 16. Dez. 1906.

ÜBER KATALYSE.

(Entgegnung an die Herren Bredig und Luther.)

Von Dr. F. RASCHIG-Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. d. 3./12. 1906.)

Wenn jemand ein Kartenhaus auf den Tisch stellt, das einem anderen nicht gefällt, so braucht dieser nur den Mund ein wenig zu öffnen und wird es mit einem leichten Hauch umblasen. Macht er ihn aber so weit auf, wie Bredig¹⁾ es für gut gefunden hat zu tun, so wird der unbefangene Zuschauer nicht über den Eindruck hinwegkommen, daß es doch kein Kartenhaus war, gegen das der Angriff sich richtete. Denn um Spatzen zu schießen, braucht man gewiß nicht gezogene Kanonen aufzufahren. Habe ich also wirklich Gründe und experimentelle Tatsachen mißverstanden, so hätte es nichts geschadet, wenn der Kritiker, der ja zum Lehrkörper einer Hochschule gehört, gesucht hätte, mir und den Lesern dieser Zeitschrift das richtige Verständnis beizubringen. Es war doch immerhin nicht ganz ausgeschlossen, daß ich mich hätte belehren lassen. Leider aber

wird dieser Wunsch meinerseits wohl ein frommer bleiben müssen; denn wie z. B. Ostwalds bekannter Vortrag, den ich falsch verstanden haben soll, in dem aber das Auslösen von Kristallisationen durch Keime doch den katalytischen Erscheinungen zugezählt ist, nun eigentlich richtig zu verstehen ist, davon lesen wir bei Bredig leider nichts. Ich will aber nicht in den gleichen Fehler verfallen und wenigstens die Mißverständnisse, welchen Bredig mir gegenüber unterlegen ist, in folgendem klar stellen.

Es ist zunächst ein Irrtum, anzunehmen, der Ausdruck von dem Funken, der in das Pulverfaß fliegt und das Schulbeispiel für einen Katalysator bildet, stamme von mir. Ich wäre ja sehr glücklich gewesen, wenn mir dieses, meines Erachtens hervorragend gut passende Bild für Einführung einer dem Gegenstand fern stehenden Zuhörerschaft in die Betrachtung der katalytischen Erscheinungen eingefallen wäre; aber ich muß

¹⁾ Diese Z. **19**, 1985 (1906).

leider gestehen: mir fliegen Ausdrücke, die den Nagel so auf den Kopf treffen, nicht zu. Er rührt in Wirklichkeit von Bredigs Lehrer Ostwald her. Ich habe ihn vor etwa zehn Jahren bei Gelegenheit einer Diskussion über katalytische Fragen auf irgend einer Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft aus seinem eigenen Munde gehört. Wenn ich unterlassen habe, in meinem Vortrag Ostwald als den Vater dieses Gedankens zu nennen — in welchem Falle mir Bredigs Vorwürfe über diesen Punkt wohl erspart geblieben wären —, so liegt das einmal daran, daß ich die Stelle, wo dieses Wort gedruckt ist, in der Literatur nicht habe finden können; dann aber auch war ich der festen Überzeugung, daß ein derartig treffender Ausdruck, der damals, wo man noch nicht soviel von Katalyse sprach, wie ein Blitz das ganze große, noch im Dunkeln liegende Gebiet erhellte, von selbst als eiserner Bestand in die Rüstkammer der Katalytiker übergehen würde. In dem Punkte scheine ich mich allerdings sehr getäuscht zu haben.

Daß ein an sich unwirksames Material durch seine Form allein katalytisch wirksam gemacht werden könne, diesen Gedanken will Bredig in meinen Ausführungen finden. Das ist aber entweder ein Mißverständnis oder eine Übertreibung. Denn meine feste Überzeugung ist, daß katalytische Unwirksamkeit eben darauf beruht, daß es unmöglich ist, diesen unwirksamen Substanzen die wirksame Form zu geben. So halte ich es für ausgeschlossen, einer Paraffinkerze oberflächlich die Form zu verleihen, die ein Platinstab mit Leichtigkeit annimmt, und die das Wasserstoffsuperoxyd zum Zerfall bringt. Aber natürlich muß man bei dem Worte „Form der Oberfläche“ nicht an grobe Verschiedenheiten denken, wie sie etwa in den Ausdrücken „glatt, poliert, glänzend oder uneben, rauh, matt usw.“ niedergelegt sind, sondern an feinere Unterschiede, hervorgerufen durch den Bau der Moleküle und die Natur ihrer Bausteine. Nicht an die „Stacheln der Säuremoleküle“ muß man denken, sondern an das, was Bredig selbst, viel allgemeiner, dafür aber auch viel unklarer „ganz spezifische Zustände ganz spezifischer Körper“ nennt.

Nun meint aber Bredig, sowie man von Formänderung der Moleküle spreche, komme man zu „unfruchtbaren Spekulationen, welche prinzipiell mit exakten naturwissenschaftlichen Methoden weder bewiesen, noch widerlegt werden können.

Das ist ein Standpunkt, den ich einfach nicht verstehe. Faßt man nämlich „Beweisen“ und „Widerlegen“ im mathematischen Sinne, so gibt es in der ganzen Naturforschung nichts Bewiesenes und Widerlegtes. Weder die Atomtheorie, noch die Strukturchemie, weder Avogadros Hypothese, noch die kinetische Gastheorie lassen sich streng „beweisen“ als auch „widerlegen“, weil man in letzter Linie immer unbewiesene aber auch nicht zu widerlegende Annahmen machen muß. Hat man sich aber, wie alle Naturforschung, von dieser starren Auffassung des Beweisbegriffes frei gemacht, und versteht man unter Beweis nichts anderes, als den nach den Grundsätzen der Logik für ein menschliches Gehirn ausreichend geführten Nachweis, daß eine tatsächlich beobachtete Erscheinung in ein

System der Naturbetrachtung paßt, welches sich auf wenige einfache Annahmen (bei uns Chemikern Element, Atom, Valenz) aufbaut, so läßt sich allerdings beweisen, daß die Moleküle gewisse, wenn auch uns vorläufig nicht bekannte Formen haben, die sich unter dem Einfluß von außerhalb des Moleküls liegenden Kräften ändern. Ja, es läßt sich sogar beweisen, daß die chemische Natur sich bei dieser Formänderung ebenfalls ändert. Und das ist es, was ich mit meinem Vortrage bezweckte. Ich wollte zeigen, daß die katalytischen Erscheinungen, über die allerdings — wie Bredig glaubt, ausdrücklich betonen zu müssen, obwohl es mir auch nicht ganz unbekannt war — zahlreiche mühevollen, quantitative Experimentalforschungen vorliegen, die aber des verbindenden Gedankens und der Zurückführung auf wenige, einfache chemische Grundannahmen entbehrten, und die daher keinen Platz fanden in unserem chemischen Lehrgebäude, das auch aus „zahlreichen, mühevollen, quantitativen Experimentalforschungen“ hervorgegangen ist — daß diese Erscheinungen sich in diesem Gebäude sehr wohl unterbringen lassen, ohne daß man andere Annahmen zu machen braucht, als berufene — auch für Herrn Bredig berufene — Vertreter unserer Wissenschaft aus rein chemischen Erscheinungen heraus zu machen genötigt waren. In diesem Sinne habe ich die Ansicht, Moleküle seien innerhalb der Grenze ihrer Existenz in der Form veränderlich und änderten dabei ihre Eigenschaften, eine Ansicht, welche, wie ich damals glaubte, zuerst von Landolt ausgesprochen war, zur Erklärung der katalytischen Erscheinungen verwandt. Inzwischen hat mich Herr E. v. Meyer darauf aufmerksam gemacht, daß schon vor mehr als 30 Jahren der Physiologe Hübner²⁾ auf die gleichen Ansichten gekommen ist, und unabhängig davon gelangte vor kurzem Heller³⁾ zu ähnlichen Anschauungen. Auch Knövenagels⁴⁾ Auffassung, die ihn schließlich zu dem Satze führte, daß alles in der Chemie unter dem Einfluß der Katalyse steht, gehört dahin. Wenn ich dann schließlich diese Gedanken in eine Form gekleidet habe, die Bredig eine „phantasievolle und geistvoll aussehende Plauderei“ nennt, so soll das zwar wieder ein Tadel sein, ich empfinde es aber als eine große Schmeichelei. Denn mit dieser „Plauderei“ habe ich wenigstens erreicht, daß mir meine Zuhörer und Leser aufmerksam folgten, Interesse an dem Gegenstand bekamen und behielten; hätte ich aber das Gewand einer trockenen physikalisch-chemischen Abhandlung gewählt, so hätte mich von hundert Chemikern nicht einer gelesen.

Nur darf man an solche „Plauderei“ nicht gleich den allerstrengsten Maßstab anlegen. Ich wollte ja weder eine Probe von außerordentlicher Belesenheit ablegen, noch — und das habe ich von vornherein gesagt — wesentlich Neues bringen. Ich wollte nur Altes, Bekanntes, Bewiesenes so anordnen, daß die Schlüsse, welche schon viele Fachgenossen, wenn auch meist unbewußt, dunkel und unklar daraus gezogen hatten, klar und in einiger-

²⁾ J. prakt. Chem. 10, 397 (1874).

³⁾ Liebigs Ann. 332, 286.

⁴⁾ Berl. Berichte 36, 2843 (1904).

maßen straffer Folgerichtigkeit daraus hervorgehen. Wenn ich also betonte, daß nicht alle negativen Katalysen durch Vergiftung eines positiven Katalysators zu erklären sind, so darf man mir nicht einen Strick daraus drehen wollen, daß die mir damals nicht bekannte Arbeit von Titoff es als wahrscheinlich — jedoch keineswegs als bewiesen, wie Bredig meint — erscheinen läßt, daß neutrales Natriumsulfit an sich luftbeständig ist, sich nur bei Gegenwart von Kupfer schnell oxydiert und durch Zusatz von Mannit, Glycerin usw., welche das Kupfer vergiften, wieder beständig wird. Aber was macht es denn aus, wenn Bredig hier Recht hat, und ich den Fall mit dem Natriumsulfit preisgebe? Es bleiben ja negative Katalysen genug übrig, aus denen man keinen Vergiftungsfall konstruieren kann. Und da die Annahme von Zwischenreaktionen uns über diese Fälle nun einmal absolut nicht weghelfen will, so ist und bleibt hier eine Lücke in den bisherigen Versuchen zur Erklärung der Katalyse. Ich habe gesucht, diese Lücke auszufüllen. Es mag ja sein, daß meine Theorie schlecht ist. Aber unter den Blinden ist der Einäugige König; und eine schlechte Theorie ist vielleicht immer noch besser, wie gar keine.

Und nun soll ich mich darüber gewundert haben, daß bei demselben Energieabfall eine Reaktion den Umweg über die Zwischenreaktionen einschlägt, wo ihr doch die Energie zu einem großen direkten Sprunge innewohnt. Wie kann man mich nur so falsch verstehen! Ich bin es ja gerade, der dieser Tatsache, die an sich freilich wunderbar ist, den geheimnisvollen Nimbus raubt, indem er sie erklärt. Ich wundere mich also nicht darüber; andere hätten freilich Anlaß dazu. Denn wenn Bredig etwa meint, mit seinem darauffolgenden Satz: „Nun ist man aber längst darüber einig, daß die Energie eines Vorganges durchaus nichts Eindeutiges über die Geschwindigkeit desselben aussagt“, eine Erklärung dieser Erscheinung zu liefern, so ist er sehr im Irrtum. Was er sagt, ist vielmehr nur eine Umschreibung desselben Gedankens, andere Worte für dieselbe Sache. Freilich ist man längst darüber einig; denn das ganze Problem der Katalyse beruht ja gerade auf der Tatsache, daß derselbe Energieabfall unter den verschiedensten Geschwindigkeiten vorgehen kann. Es ist ja einfach Ostwalds Definition der Katalyse, die er mit seinen Worten wiederholt. Aber von dieser Definition bis zur Erklärung ist noch ein großer Schritt. Nicht um die Frage, ob bei gleichem Energieabfall verschiedene Geschwindigkeiten auftreten können, handelt es sich. Die ist längst bejaht auf dem Wege der Beobachtung. Sondern die Frage: Warum treten verschiedene Geschwindigkeiten auf? steht auf der Tagesordnung. Und diese Frage kann man nur auf dem Wege des logischen Denkens beantworten.

Aber eben die Logik kommt in Bredigs Bemerkungen schlecht weg. Denn wie jemand daraus, daß Stickstoffblei explodiert, ohne zu schmelzen, den Schluß ziehen kann, daß auch bei der Explosion des Schießpulvers der Schwefel nicht schmilzt, das geht über meinen Horizont. Oder wie man daraus, daß ein Forscher einen Einfluß eines magnetischen Feldes auf Reaktionsge-

schwindigkeit bisher nicht hat feststellen können, gleich schließen kann, ein solcher Einfluß existiere nicht, das kann ich nicht verstehen. Das Stärkste aber ist, daß Bredig einem Leserkreis, der doch im allgemeinen die Anfangsgründe der Elektrizitätslehre beherrscht, glaubt die Mittelung machen zu können, zwei hintereinander geschaltete Widerstände von 1 und 2 Ohm bedeuteten demselben elektrischen Strom gegenüber einen Umweg gegenüber einem Widerstand von 10000 Ohm. Als ob ein Widerstand von 10000 Ohm etwas anderes wäre als 10000 hintereinander geschaltete Widerstände von 1 Ohm! Da liegt also der Umweg, und bei den drei Ohm der direkte Weg; und nicht umgekehrt, wie Bredig es hinstellt. Und der Strom geht tatsächlich, und wie man vermutet, den direkten Weg. Würde er aber den Umweg über die 10000 Ohm einschlagen, dann hätten wir eine unerwartete Erscheinung, analog etwa der unerwarteten Beschleunigung des Schwefelsäurebildungsprozesses in den Bleikammern auf dem Umweg über die Schwefelstickstoffsäuren. Und wir würden den Drang empfinden, das Unbegreifliche, das zum Ereignis geworden ist, zu begreifen, zu erklären, d. h. in Übereinstimmung zu bringen mit anderen Erscheinungen, die uns zur Gewohnheit geworden sind und nichts Unerwartetes mehr bieten.

Meine Anschauungen sollen denen von Lemery, der vor zwei Jahrhunderten die Wirkung des Königswassers auf Gold mit dem Einbohren der Stacheln der Säuremoleküle in die Goldteilchen erklärt, verwandt sein. Jawohl; das sind sie auch, und ich schäme mich sogar dieser Verwandtschaft gar nicht, so wenig, wie sich ein moderner Naturforscher schämt, mit den Affen verwandt zu sein. Freilich scheinen uns heute Lemerys Ansichten naiv und nötigen uns ein Lächeln ab; aber ob man vor 200 Jahren ein Recht hatte, darüber zu lachen, ist mir sehr zweifelhaft. Es kann sehr wohl sein, daß man nach abermals 200 Jahren auf die Vorstellungen, von denen wir heute erfüllt sind, Atom und Molekül oder gar aliphatische Ketten und aromatische Ringe mit dem gleichen mitleidigen Lächeln zurückblickt, wie wir jetzt auf den verflrossenen Lemery. Wer aber heute schon lachen will, der muß zeigen, daß er heute schon an Stelle des Vorhandenen Besseres setzen kann. Und auch dann wird er Maß halten und nicht suchen, durch billige Scherze den Mangel an logischer Begründung zu verdecken. Franz Wald und Ostwald sind ja heute schon so weit, daß sie glauben, die chemischen Erscheinungen ohne Atomtheorie erklären zu können, womit selbstverständlich auch die Valenztheorie und die Strukturchemie fielen. Aber trotzdem werden sie niemals versuchen, die Ätzlauge des Hohnes auszugießen über die Gedankenwelt eines Dalton und Kekulé, der wir die Entwicklung unserer Wissenschaft im verflrossenen Jahrhundert schulden. Als wirklich „solid bauend“ führt mir Bredig eine Reihe unserer alten Meister vor; und wenn ich Liebig darunter leider nicht verzeichnet finde, so freue ich mich um so mehr, den Namen meines Lehrers Bunsen dabei zu sehen. Aber gerade Liebig und Bunsen haben sich nicht gescheut, ebenfalls ihre Ge-

danken über Katalyse, wenn auch nicht in ausführlicher Form, zu veröffentlichen. Gerade ihr Beispiel gab mir den Mut, meine Gedanken, die sich mit ihren Ansichten vielfach berühren, den Fachgenossen vorzulegen. Daß mir herbe Kritik nicht erspart bleiben würde, das konnte ich mir denken. Auch Ausdrücke, wie „phantasievolle Plauderei“ und „blendende Zauberformel“ kann ich mir ruhig gefallen lassen. Das sind dieselben Worte, welche man vor 40 Jahren gegen Kekulé gebrauchte; und die Chemie steht heute doch noch auf seinen Schultern. Ob man sich freilich damals schon zu dem schönen Ausdruck „geistreicheln“ verstiegen hat, kann ich im Augenblick nicht entscheiden. Aber wenn nicht, so muß ich mich eben zu trösten suchen: Andere Zeiten, andere Sitten!

Ich komme nun zu den in ein wohlthuend maßvolles Gewand gekleideten Ausführungen des Herrn Luther¹⁾. In einer Hinsicht geht Luther noch weiter als ich; ich betrachte Atome, Moleküle, Valenzen, Strukturchemie, Form der Moleküle und Änderung ihrer Form nur als Hypothesen und Folgerungen daraus, mit denen wir aber zurzeit arbeiten müssen, weil uns nichts besseres zu Gebote steht; er aber ist geneigt, in diesen Dingen nicht nur Symbole, sondern sogar Realitäten zu sehen. Praktisch kommen natürlich beide Auffassungen auf dasselbe hinaus; wir rechnen beide mit Atomen, Molekülen, gerichteten Valenzen und räumlichen Konstitutionsformeln; und ich möchte nur betonen, daß es ungereimt ist, mit diesen Dingen zu arbeiten, um auf einmal mit dem „Schütteln des Kopfes“ zu beginnen, sobald es heißt, die Konsequenzen daraus zu ziehen, mögen sie auch für den ersten Augenblick noch so verblüffend aussehen. Allerdings ist solches Kopfschütteln menschlich vollkommen begreifbar; und so haben wir es schon einmal in einem ganz ähnlichen Stadium der Entwicklung unserer Wissenschaft allgemein beobachten können, als nämlich van't Hoff mit kühnem Griff die Konstitutionsformeln von der Ebene in den dreidimensionalen Raum versetzte und ihnen damit überhaupt erst eine unserem Begriffsvermögen zugängliche Form verlieh. Seitdem haben wir uns, jedoch keineswegs schnell, an diesen Gedanken gewöhnt; und heute ist er Allgemeingut der denkenden Chemiker geworden.

Haben aber die Moleküle eine bestimmte Form, so tritt sofort die nächste Frage auf: Ist diese Form fest und unveränderlich wie die eines Kieselsteins oder lose und veränderlich etwa wie die eines Schwammes? Man braucht nur wenig in der Literatur Bescheid zu wissen, um überzeugt zu sein, daß alle Chemiker, welche diese Frage auch nur nebenbei gestreift haben, der zweiten Auffassung zuneigen. Ganz gefühlsmäßig — der Ausdruck ist von Luther sehr passend gewählt — sind sie aus ihren Experimentalforschungen heraus zu der Anschauung gelangt, daß zu den Grundbegriffen der heutigen Chemie auch die Fließbarkeit der Molekülform gehört. Das ist allerdings selten ausdrücklich gesagt, aber um so häufiger stillschweigend angenommen worden. Nehmen wir vor allem die zahlreichen Fälle — von Liebig's Versuch, die Katalyse zu erklären, bis auf unsere Tage — wo man

von Schwingungen der Atome und Atomgruppen in den Molekülen spricht. Wer Schwingungen annimmt, leugnet damit die Unveränderlichkeit der Form, gerade so, wie man nicht von Meereswellen in ruhiger See reden kann. Aber sehen wir selbst von solchen weitverbreiteten Anschauungen ab, im Hinblick darauf, daß wohl mancher an Schwingungen um eine konstante Mittellage denken mag und in solcher wenigstens eine gewisse Unveränderlichkeit der Molekülform im Auge hat. Schauen wir uns aber um in der organischen Chemie, namentlich in der von den Benzolderivaten, überlegen wir uns einmal den Mechanismus einer Ringschließung oder einer Laktonbildung, so müssen wir zu dem Schluß kommen, daß alle solchen Vorgänge ohne die Annahme einer der Reaktion zeitlich vorangehenden Formänderung der Moleküle unverständlich sind. Nehmen wir z. B. die heute in so großem Maßstabe ausgeführte Herstellung von synthetischem Indigo: man schmilzt Phenylamidoessigsäure mit Alkali; und unter dessen Einfluß tritt aus dem Benzolkern ein Wasserstoffatom aus und vereinigt sich mit einer Hydroxylgruppe des Carboxyls zu Wasser, während die Reste sich zu einem Ring zusammenschließen und damit den für die Struktur des Indigomoleküls typischen Indolkomplex erzeugen. Wir haben nicht den geringsten Anlaß, anzunehmen, daß diese Indolstruktur schon in der Phenylamidoessigsäure vorhanden ist; wir müssen also vermuten, daß diese Säure unter dem Einfluß des starken Alkalis, wobei auch die Salzbildung mit eine Rolle spielen mag, in eine dem Indol nahe stehende Form gedrängt wird, — so nahe stehend, daß die Affinität zwischen Wasserstoff und Hydroxyl zur Wirkung kommen kann — und daß dann erst unter Wasseraustritt der Ring sich völlig schließt. Oder nehmen wir einen Fall, der den physikalischen Chemikern etwas näher liegt. Wir kennen zwei Weinsäuren, die sich voneinander nur dadurch unterscheiden, daß die eine die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, und die andere um den gleichen Betrag nach links dreht. Mit Zustimmung — ja sogar auf ausdrückliche Veranlassung — der physikalischen Chemiker erklären wir diese Verhältnisse so, daß wir für beide die gleiche Struktur, aber zwei verschiedene, zueinander im Raume symmetrische Formen annehmen; sie verhalten sich zueinander, um ein vulgäres Beispiel zu gebrauchen, wie ein rechter und ein linker Handschuh. Nach unseren dreidimensionalen Begriffen ist es unmöglich, einen rechten Handschuh in einen linken zu verwandeln, außer wenn man ihn auftrennt und, das Innere nach außen, frisch zusammennäht, oder indem man ihn vollkommen umstülpt, wobei er eine ganze Reihe von Durchgangsformen durchläuft, die weder einem rechten noch einem linken Handschuh ähnlich sehen. Wenn ich Rechtsweinsäure auf 160° erwärme, so geht sie zur Hälfte in Linksweinsäure über. Ausgeschlossen ist, daß bei dieser Umwandlung das rechtsdrehende Molekül sich in seine Bestandteile auflöst, die sich dann etwa wieder zum linksdrehenden zusammensetzen. Also bleibt nur die Annahme übrig, daß bei dieser Umwandlung das ganze Molekül umgestülpt wird, gerade so, als ob ich einen Handschuh umdrehe. Und gerade so muß man auch unzählige Durchgangsformen an-

1) Diese Z. 19, 2049 (1906).

nehmen, die der Urform so unähnlich wie möglich sehen, ohne aber ihren inneren Zusammenhang als Weinsäuremolekül einzubüßen.

Man sieht doch aus solchen Beispielen, deren man ohne Mühe Tausende anführen könnte, daß der Begriff der Veränderlichkeit oder Fließbarkeit der Molekülform nichts Umstürzlerisches an sich hat, sondern daß er uns Chemikern längst vor-schwebt. Weshalb also den Kopf schütteln, wenn ihn jemand ausspricht? Er sagt ja damit gar nichts Neues; er zieht nur längst im Dunkeln Gefühles an das Licht!

Bleibt also von allem, was ich vorschlug als neu nur noch der Gedanke übrig, daß der veränderten Molekülform veränderte chemische Eigenschaften des Moleküls entsprechen. Für mich ist dieser Gedanke eine logische Forderung, der ich gar nicht enttrinnen kann. Denn meines Erachtens ist das ehemische und physikalische Verhalten der Moleküle, daher auch der Molekülaggregate, d. h. also aller Körper, abhängig nur von der Zusammensetzung der Moleküle und von ihrer Form; eine dritte Wesensäußerung der Moleküle kann ich mir nicht vorstellen, gibt es also für mich nicht. Ändere ich weder Zusammensetzung noch Form, so ist damit das chemische und physikalische Verhalten des Moleküls eindeutig bestimmt. Ändere ich die Zusammensetzung nicht, ändert sich aber das chemische Verhalten doch, wie es bei der Katalyse geschieht (ich sehe hier von der Zwischenkörpertheorie ab), so bleibt für mich gar keine andere Vorstellung übrig, als die, daß die Form des Moleküls sich geändert hat. In diesem Sinne kann ich Luthers Wort, daß mein Versuch zur Erklärung der Katalyse meine wissenschaftliche Weltanschauung charakterisiere, nur unterschreiben. Wenn ich mit ihr an die Öffentlichkeit trat, so lag das daran, weil ich glaubte und noch glaube, sie mit den beobachteten Erscheinungen in Übereinstimmung zu sehen. Ich begreife sehr wohl, daß es die Vertreter der physikalischen Chemie, welche sich daran gewöhnt haben, allen Problemen durch Rechnung näher zu treten, unangenehm berührt, wenn ein Außenstehender ein Gebiet, daß sie geradezu wieder entdeckt haben, betritt und dort anfängt „gefühlsmäßig“ vorzugehen. Aber muß denn in unserer Wissenschaft alles gerechnet sein? Ist nicht fast unser ganzes Wissensreich „gefühlsmäßig“ entstanden? Und sind nicht gerade unsere größten Chemiker die Männer mit dem feinsten chemischen Gefühl? Gerade daß sich bei uns nicht alles in Zahlen, vieles sogar nicht in Worten ausdrücken läßt, das eben macht den Reiz unserer Wissenschaft aus. Und die Zukunft wird es ja lehren, ob nicht wie bisher so auch später die schönsten Früchte für uns an dem Baume der gefühlsmäßigen Erkenntnis reifen werden. Ich wenigstens kann mit voller Überzeugung das Wort unterschreiben, das A. v. Baeyer an den Schluß seiner Rede zur Feier des 25jährigen Bestehens von Kekulé Benzolformel setzte: „Die allgemeinen Gesetze der Mechanik reichen nicht aus, um das Wesen der Materie zu erklären; die Atome besitzen spezifische Eigenschaften, deren Kenntnis der Anwendung der Mechanik voran-gehen muß.“

Beiträge zur Kenntnis des Leinöltrockenprozesses.

Von Dr. ALFRED GENTHE-Leipzig.

(Eingeg. d. 11./6. 1906.)

A) Einleitung.

Über den Trockenprozeß des Leinöles existieren zahlreiche Untersuchungen, die zum Teil zeitlich schon ziemlich weit zurückliegen. Bei der großen Bedeutung des Leinöles für die Technik ist es auch erklärlich, daß man nach Aufklärung über die Verhältnisse bei der Sauerstoffaufnahme, denn um eine solche handelt es sich hier, suchte. Ebenso erklärt es sich, daß die über diesen Gegenstand vorliegenden Arbeiten zum Teil einen etwas einseitigen Charakter tragen, d. h. daß bestimmte, für die Technik sehr wichtige Fragen gestellt wurden, z. B. nach dem Einfluß der im Handel vorkommenden Sikkative unter gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. so, wie das Leinöl verwendet werden sollte usw. Der erste, der sich streng wissenschaftlich mit dem Trockenprozeß beschäftigt hat, war der Holländer Mulder¹⁾. Seine Resultate waren grundlegend für die späteren Arbeiten. Es kann nun an dieser Stelle nicht meine Aufgabe sein, eine Übersicht über die vorhandene Literatur zu geben. Ich verweise vielmehr auf eine kritische Studie von Fahrión²⁾, worin so ziemlich alles Wissenswerte über diesen Gegenstand enthalten ist, und wo auch die Anteile der einzelnen Forscher an den gewonnenen Resultaten erwähnt sind. Es seien nur noch die Wegerschen Arbeiten erwähnt, die auch in dieser Zeitschrift (11, 508 1898) enthalten sind. Im Jahre 1903 hat noch Borries³⁾ eine Arbeit: „Beitrag zur Kenntnis des Trocknens von Ölen“ veröffentlicht, auf die noch öfter zurückgegriffen werden wird.

Bei den meisten Arbeiten wurde das Hauptgewicht auf die Erörterung von konstitutionellen Fragen gelegt, z. B. wie und in welchem Umfange der Sauerstoff bei der Oxydation verwendet wird, welches die Ausgangs- und Endprodukte der Reaktion sind usw. Erst in zweiter Linie wird die Reaktionsgeschwindigkeit und deren Beeinflussung durch Katalysatoren, z. B. durch gewisse Blei- und Manganverbindungen behandelt. Die Ansichten über die konstitutionellen Fragen gehen aber bei den einzelnen Forschern weit auseinander, auch schwanken die Angaben über die prozentische Sauerstoffaufnahme beträchtlich, vor allem aber gibt es für die Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Beeinflussung keine zuverlässigen und übereinstimmenden Messungen, so daß also diese Fragen keineswegs geklärt sind. Im Verlaufe seiner Abhandlung versucht Fahrión auf Grund der Autoxydations-theorie von Engler und Weißberg unter Zuhilfenahme des vorhandenen Materials den Leinöltrockenprozeß in die Reihe der Autoxydationsprozesse einzuordnen, kommt aber zu dem Resultat,

¹⁾ Die Chemie der austrocknenden Öle. Julius Springer. 1864.

²⁾ Über den Trockenprozeß des Leinöles und über die Wirkungsweise der Sikkative. Chem.-Ztg. 27, 1196 (1903).

³⁾ Borries, Dissertation, Leipzig, Lab. f. angew. Chemie.