

# Jacobus Henricus van 't Hoff.

Geb. 30. August 1852, gest. 1. März 1911.

Von G. BREDIG.

## Das Leben.

Als Sprößling einer alten niederländischen Bürgermeisterfamilie, als Sohn eines angesehenen praktischen Arztes wurde Jacobus Henricus van 't Hoff am 30./8. 1852 in Rotterdam, der Stadt des Erasmus, geboren. Seine ersten Kinderjahre verlebte er auf einer südholländischen Insel und erhielt dann, nach Rotterdam zurückgekehrt, eine ausgezeichnete Schulbildung, welche frei war von jeder Beschwerung mit griechischer und lateinischer Philologie. So ist van 't Hoff eines der besten Beispiele für die Behauptung, daß man auch ohne diese angeblich unentbehrliche Erziehungsmethode der Althumanistik ein großer Mann werden kann. Früh zeigte sich bei ihm eine ausgesprochene Neigung und Begabung zu den Naturwissenschaften, besonders zur Physik und Mathematik, zugleich aber auch eine gewisse Kühnheit des Gedankenfluges, denn als er im Jahre 1869 das Abiturientenexamen der „höheren Bürgerschule“ mit allererster Note absolvierte, gab er z. B. auf die Frage, wie weit sich wohl die chemische Synthese erstrecke, die jugendlich ungestüme Antwort, „bis zur Zelle“. Dreimal trat später wirklich der Jüngling und der Mann mit genialer und gereifter Kühnheit an dieses „Bild zu Sais“ heran, erstens bei der Frage nach der Ursache der gar vielen Stoffen der lebenden Zelle eigentümlichen molekularen Asymmetrie und zweitens beim Studium des ja zuerst ausführlich am Organismus studierten osmotischen Druckes, zweimal enthüllte es ihm dabei herrliche Erkenntnis, beim dritten Male, als er plante, die Zelle um das Geheimnis der Fermentwirkung und der Lichtassimilation zu befragen, erzielte ihn das Los der Sterblichen.

Zunächst bezog der junge Jacob Heinrich die „polytechnische Schule“ zu Delft, um technischer Chemiker zu werden. Neben den chemischen und physikalischen Studien bevorzugte er die damals noch nicht obligatorischen Vorlesungen für Mathematik und soll außerdem viele Stunden an der Hobelbank zugebracht haben. Das eine half ihm später die geistigen, das andere gelegentlich wohl auch die einfachsten experimentellen Werkzeuge mit eigenen Händen beschaffen, im chemischen Laboratorium dagegen soll man dem jungen Studenten damals noch wenig von der Geschicklichkeit des späteren Experimentators der „Etudes de Dynamique chimique“ angemerkt haben. Schon nach zwei Jahren, also 1871, bestand er das Examen als Technologe und beendigte so in bemerkenswerter Frühreife sein technisches Studium, für dessen Praxis er allerdings bei einer Zuckerkampagne in einer nordbrabantischen Fabrik keine große Vorliebe zu gewinnen vermochte. Er wußte daher die Bedenken der um seine Zukunft praktisch besorgten Eltern umzustimmen, so daß diese ihre Einwilligung zu einem weiteren Studium der Mathematik und Physik an der Universität Leiden gaben. Aber auch hier mußte zuerst eine

Schwierigkeit überwunden werden: Bekanntlich hatten und haben zum Teil noch solche Hochburgen des Geistes von der Zeit ihrer Geistlichkeit her als Palisadenmauer die Forderung „humanistischer Vorkenntnis“ vor der Zulassung zur Immatrikulation, und so ist es nur einer glücklichen Verkettung äußerer Umstände und besonders dem einsichtsvollen Dispens des damaligen holländischen Ministers zu danken, daß ein van 't Hoff ohne griechische und lateinische Zeugnisse Student der ehrwürdigen Leidener Universität werden konnte, und so sein Name heute ihr Schmuck sein darf. Möge diese Tatsache eine ernste Mahnung an alle, die es angeht, sein, die allzuvielen und oft veralteten Wallgräben und Stachelausdrähte irgend welcher exklusiver Reglements nur zur Fernhaltung unbefruchteter Elemente zu benutzen, aber stets auf der Hut zu sein, daß nicht einem Einlaß begehrenden jugendlichen Genius schon an der Pforte der Weg versperrt werde. — Schon nach einem Jahre bestand der nunmehrige Universitätsstudent van 't Hoff zu Leiden das erste, das „Kandidats“-Examen für Mathematik und Physik und wandte sich nun nach Bonn, wo Kekulé durch den Glanz seiner Lehre von der Konstitution der chemischen Verbindungen die Jünger der Chemie aus allen Ländern an sich zog. Mit vorübergehendem Aufenthalte zur Ablegung des zweiten sog. „Doktoraal“-Examens in Utrecht wandte er sich dann bald nach Paris, wo er im Laboratorium von Wurtz, des Entdeckers der organischen Amine und des Glykols, sich weiter in die Geheimnisse der damals kraftvoll aufblühenden Strukturchemie vertiefte. Dieser Studienzeit in Bonn und Paris hat er sich stets in dankbarster Liebe erinnert. An die Poesie der grünen Bonner Rheinufer dachte er noch kurz vor seinem Tode, und als sich der Schreiber dieser Zeilen von ihm verabschiedete, um nach Paris zu gehen, da strahlten die Augen des reifen Mannes noch in freundlicher Erinnerung an den einstigen Glanz der Metropole an der Seine. Das experimentelle Ergebnis seiner Studien in Bonn und Paris, einige Mitteilungen über Propionsäure, Cyanessigsäure und Malonsäure, war zunächst allerdings kein besonders hervortretendes, wohl aber entstanden in jenen Jahren, zweifellos unter dem Einfluß der Lehre Kekulés vom vierwertigen Kohlenstoffatom und der Asymmetrielehre Pasteurs in dem jungen Forschergehirn halb unbewußt die Keime, die nur einer besonders günstigen Konstellation noch bedurften, um schließlich sich zur Grundlegung der Stereochemie zu entfalten. Diese vollzog der 22jährige in einer kaum einen Druckbogen starken Schrift „Voorstelt tot Uitbreiding der tegenwoordig in de Scheikunde gebruikte Structuur-Formules in de Ruimte“ im Jahre 1874, kurz bevor er zu Utrecht mit einer einfachen Dissertation über Cyanessigsäure und Malonsäure seine Promotion erledigte, nicht ohne daß sein damaliger Promotor,

der berühmte Physiologe Donders „ex ungeloenem“ erkannt hätte. Man sollte glauben, daß es dem Vf. jener erstgenannten, so grundlegenden Schrift, einem so ungewöhnlich begabten jungen Manne, nun nach der Promotion ein leichtes gewesen sei, eine seiner Begabung angemessene Anerkennung und Lebensstellung zu finden. Das war aber anfangs durchaus nicht der Fall. Der Schreiber dieser Zeilen erinnert sich gern der späteren Schilderung van 't Hoff's gelegentlich einer der in Ostwalds Laboratorium einst üblichen, unvergesslichen „Weihnachtsvorlesungen“, wo der reife Mann seine Jugendzeit schilderte, als auch an ihn, wie an so viele junge Fachgenossen, nach bestandinem Examen die bange Lebensfrage: „Was nun?“ monatelang fast täglich immer mahnender herantrat. Mit jenem ihm eigenen stillen Humor erzählte er davon, wie damals seine vom Elternhaus lebhaft geforderten Bemühungen, eine Anstellung und Beachtung für seine wissenschaftlichen Anschauungen zu finden, lange Zeit vergebliche waren. „Das ist kein Mann für Breda“, erklärte ein braver Schuldirektor von dem ihm vorgestellten Lehramtskandidaten<sup>1)</sup>. In den Augen seiner näheren Bekannten soll van 't Hoff während dieser Zeit besonders gestiegen sein, als der Kaiser von Brasilien, dem die inzwischen von van 't Hoff französisch herausgegebene Schrift: „La Chimie dans l'espace“ aufgefallen war, gelegentlich eines Besuches in Holland ihn kennen zu lernen wünschte. Nach langem Suchen ließ sich schließlich der junge van 't Hoff in Utrecht nieder, um seinen Beruf wenigstens teilweise durch Erteilung von Privatunterricht erfüllen zu können. Daneben arbeitete er auch wissenschaftlich im Universitätslaboratorium. Erst im Jahre 1876 wurde er als Dozent an der Reichstierarzneischule in Utrecht angestellt. Während dieser Zeit entstand das 1881 erschienene zweibändige Werk „Ansichten über die organische Chemie“ ein in mehrfacher Beziehung höchst interessantes Buch. Noch ringt der werdende Meister mit der Überfülle des vorhandenen Materials. Aber deutlich tritt hier schon, besonders im zweiten Bande, die Eigenschaft seiner Begabung hervor, aus dem Chaos der Tatsachen die Ordnung herzustellen, in großen Linien das quantitative allgemeine Gesetz zu suchen, wenn möglich sogar mathematisch zu fassen und vor allem die chemischen Erscheinungen mit den physikalischen zu vergleichen und ursächlich zu verknüpfen. Das große Leitmotiv seiner späteren Arbeit, die Frage nach der chemischen Verwandtschaft, ertönt hier schon fast überall. Ist dieses Buch auch in der Folgezeit von der organischen Chemie, die über den zunächst wichtigeren synthetischen Aufgaben Jahrzehntelang diese allgemeineren Gesichtspunkte außer acht lassen mußte, wenig beachtet und auch von seinem Vf. später nur mit bescheidener Resignation beurteilt worden, so findet man doch noch heute darin anregende und überraschende Betrachtungen, denen weiter nachzugehen sich vielleicht noch jetzt lohnen dürfte, jedenfalls aber interessante Einblicke in die damalige geistige Werk-

<sup>1)</sup> Vgl. Ernst Cohen., Zf. Elektrochemie **16**, 857 [1910]. Breda ist eine kleine Stadt im holländischen Nordbrabant.

statt des künftigen Meisters. Die Disposition des zweiten Bandes gibt charakteristische Auskunft über die Energie, mit welcher van 't Hoff ein ungeheures Tatsachenmaterial nach allgemeinen und stets interessanten und originellen Gesichtspunkten zu bewältigen vermochte. Wo andere nur triviale präparative Einzeltatsachen gesehen hätten, entstehen für ihn Probleme allgemeinster Art aus der Verwandtschaftslehre, Fragen der Thermochemie, der chemischen Statik und Kinetik, sowie Gedanken über ihren Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der beteiligten Stoffe und ihren chemischen Eigenschaften. Hier sproßten bereits still, von einem ungeheuren Fleiße liebevoll genährt, die Saaten künftiger Ernten. „Jung, wie ich war“, schreibt van 't Hoff<sup>2)</sup>, „wollte ich dann auch die Beziehungen zwischen Konstitution und chemischen Eigenschaften kennen lernen. Die Konstitutionsformel soll ja doch schließlich Ausdruck des ganzen Verhaltens sein. So entstanden meine Ansichten über die organische Chemie, die sie wohl nicht kennen. Es lohnt sich auch kaum. Nur hatten sie für mich den Wert, daß sie eine bestehende Lücke mir sehr scharf zeigten — — und so ging zur Reaktionsgeschwindigkeit, und so entstanden meine „Etudes de dynamique chimique.“ Reaktionsgeschwindigkeit zunächst als Hauptzweck. Chemisches Gleichgewicht aber unmittelbar daneben. Wo doch das Gleichgewicht einerseits auf Gleichheit zweier entgegengesetzter Reaktionen beruht und andererseits durch seine Verknüpfung mit der Thermodynamik eine feste Stütze gewährt.“ —

Es unterliegt keinem Zweifel, daß ein van 't Hoff auch unter weniger günstigen Auspizien sein Genie weiter betätigt und sich Bahn gebrochen hätte. Aber was im Märchen für den jungen Helden die segensreichen Feen und günstige Sterne bedeuten, das sind für den jugendlichen Forscher die Güte und das Verständnis älterer oder gleichgesinnter und kongenialer Fachgenossen. An dem Beispiele der im folgenden zu nennenden Männer zeigt sich, daß des jugendlichen Faraday Meinung, die Wissenschaft mache ihre Jünger lichenswürdig und großdenkend, doch trotz der Skepsis Davys häufig kein leerer Wahn ist. So bedeutet es für die wissenschaftliche Mit- und Nachwelt ein großes Glück, daß „La chimie dans l'espace“ die Beachtung eines Johnnes Wislicenus fand, der die in Frankreich noch lange nachher unbeachtet gebliebene Schrift durch eine sympathische Vorrede zu ihrer ersten deutschen Bearbeitung von Dr. Felix Herrmann in Heidelberg als „Lagegrung der Atome im Raum“ bei den deutschen Chemikern einführte und in seinen entscheidenden und mutigen Schutz nahm. Für den jungen Dozenten an der Utrechter Tierarzneischule aber war es eine wesentliche persönliche Erweiterung seines Wirkungskreises, als er von dem durch besonders gütige Charaktereigenschaften ausgezeichneten Prof. Dr. J. W. Gunning 1877 zuerst als Lektor und ein Jahr später als Professor der Chemie, Mineralogie und Geologie an die Amsterdamer Universität gezogen wurde. Hier fanden die wohl schon in Utrecht be-

<sup>2)</sup> Berl. Berichte **27**, 7 [1894].

gognenen und 1884 erschienenen „*Etudes de Dynamique chimique*“ ihren Ausbau, und entstand 1885 die berühmte „Theorie der Lösungen“.

Van 't Hoff ist niemals eine Kampfnatur gewesen, er liebte die stillen Winkel eines kleinen Laboratoriums, wo er das Glück seiner Forschungen mit wenigen auserwählten Schülern genoß. Seine Publikationen besitzen eine so herbe, monumentale, nicht jedem leicht zugängliche Schönheit, daß das große Fachpublikum ahnungslos an ihnen vorüber gegangen wäre, wenn nicht der große organisatorische Blick und die lebendige, begeisternde Experimental- und Lehrenergie eines W. Ostwald sich zur rechten Zeit mit van 't Hoff's bahnbrechender Genialität vermählt hätten. Und zu guter Stunde hat S vante Arrhenius das Laboratorium van 't Hoff's in Amsterdam betreten, denn erst, indem dieser die aus der chemischen Kinetik und seinen Elektrizitätsforschungen von ihm bereits erzeugten Ideen mit den dort erkannten thermodynamischen Fundamenten der van 't Hoff'schen Theorie der Lösungen vereinigte, wurde aus der Ionenhypothese die konsequente und fruchtbare Theorie der elektrolytischen Dissoziation, die gleichzeitig eine wesentliche Schwierigkeit der van 't Hoff'schen Theorie beseitigte. 18 Jahre lang war van 't Hoff als Lehrer und Forscher an der Universität Amsterdam tätig, wiederholt ergingen an ihn glänzende Rufe von auswärtigen Hochschulen, die er ablehnte. In diesen Jahren entstand auch unter seiner Leitung das neue Laboratorium der Amsterdamer Universität. Hierher kamen jüngere und ältere Gelehrte des Auslandes, um unter seiner Leitung zu arbeiten, hier hielt er seine schlichten, klaren und in ihrer Art geradezu klassisch zu nennenden Vorlesungen, hier blieb er in seinem Vaterlande seinen Lehrpflichten und sogar prosaischeren Arbeiten, wie z. B. denen der niederländischen „Reichszuckerkommission“ solange als möglich treu. Erst im Jahre 1896 veranlaßte ihn die Überzeugung, daß nunmehr höhere Ziele gebieterisch wirkten, zur Annahme eines ehrenvollen Rufes der preußischen Akademie der Wissenschaften und zur Übersiedelung nach Berlin. Hier eröffnete sich ihm nämlich diejenige Form wissenschaftlicher Tätigkeit, für die er bereits 1895 in seinem Vaterlande eingetreten war mit der Forderung: „Wenn die Verbreitung des Wissens eine Staatsangelegenheit ist, so meine ich, daß auch die Vermehrung desselben darauf Anspruch machen kann. Müßte es neben unseren Männern, deren Pflicht es ist, zu unterrichten, und welche, wenn ihnen dazu die Lust und Zeit bleibt, auch forschen dürfen, nicht solche geben, deren erste Pflicht es ist, zu forschen, und die, wenn ihnen Lust und Zeit bleibt, auch unterrichten dürfen?“ Der verstorbene, hochverdiente und weitblickende Ministerialrat Althoff war mit Recht nicht wenig stolz darauf, durch Erfüllung dieses Ideals einen van 't Hoff nach Deutschland gezogen zu haben. Derartige Formen, menschliche Genialität und Tüchtigkeit in richtiger Weise für die Gesamtkultur zu verwerten, waren schon

früher von Colbert und Arago in Frankreich vorgeschlagen und gewährt worden. Auch in Deutschland ist man ja nun mehr am Werke, dieses System, das sich an einem van 't Hoff so glänzend bewährt hat, in den Stiftungen der Kaiser Wilhelm-Akademie und anderer weiter auszubauen, wobei es freilich wünschenswert ist, die Gefahren der metropolitischen Zentralisierung, die für Frankreich so verhängnisvoll geworden sind, im deutschen Vaterlande zu vermeiden. —

In Berlin also durfte van 't Hoff nun mehr ungestört durch Unterrichtsverpflichtungen als Akademiker lediglich der Forschung leben. Aber nur von der üblichen, für einen van 't Hoff allzu trivialen Lehrtätigkeit hatte er sich losgesagt, gleichwohl erschienen aus seiner Feder gerade während seiner Berliner Lebenszeit die drei prächtigen Hefte „Vorlesungen über theoretische und physikalische Theorie“, die auch noch den unübertrefflichen Dozenten zeigen, wenn er nur noch nach freiem Ermessen und in weiser Ökonomie von Stoff und Zeit, dann aber offenbar mit segensreicher Lust und Liebe den Lehrstuhl bestieg. Erwähnt sei hier auch das schöne Heftchen „Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen (deutsch bearbeitet von Th. Paul) 1897.“

Als Berliner Akademiker hat van 't Hoff seit 1896 in einem ungemein fruchtbaren Dezennium in Gemeinschaft mit seinem Mitarbeiter und Freunde W. Meyerhoff und ihren Schülern die physikalische Chemie der ozeanischen Salzablagerungen in großangelegten Untersuchungen geschaffen, deren Inhalt er in zwei Bänden mit dem Titel: „Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen“ zusammengefaßt hat. Seinem um dieses Gebiet besonders verdienten, hochbegabten und allzu früh im Jahre 1906 verstorbenen Mitarbeiter hat er einen künstlerisch fein und sachlich analysierenden aber auch warm empfundenen Nachruf in den Berl. Berichten<sup>3)</sup> geschrieben.

Von Berlin aus unternahm er im Jahre 1901 auf Einladung der Universität Chicago seine amerikanische Reise, bei welcher die schönen „Acht Vorträge über physikalische Chemie“ entstanden. 1894 erhielt er die Davy-Medaille, im Jahre 1901 ward ihm als ersten der berühmte Nobelpreis in Chemie verliehen, wohl unter dem ungeteilten Beifall der gesamten Fachheit. Alle bedeutenderen gelehrt Akademien der Welt, der Verein deutscher Chemiker, die Deutsche Chemische Gesellschaft und viele andere Verbände ernannten ihn zum Ehrenmitglied, das physikalisch-chemische Universitätslaboratorium zu Utrecht (unter Leitung seines Schülers E. Cohen) trägt seinen Namen, ein von dem bekannten Fachmann Kubierschky entdecktes Staßfurter Mineral, der „Vanthoff“, wurde ebenfalls mit seinem Namen geschmückt.

Im Jahre 1906 war das in Gemeinschaft mit Meyerhoff begonnene Werk über die özeanischen Salzablagerungen so weit gediehen, daß

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 39, 4471 (1906).

es als Ausgangspunkt einer größeren Organisation weiterer Forschungen von den verschiedenen Seiten aus genommen werden konnte.

Mit wissenschaftlichen und äußerem Ehren aller Art überhäuft, getragen von der Liebe seiner Schüler, schickte der Meister von neuem sich an, diesmal einen besonders wichtigen Ausblick in die Schönheiten und die Geheimnisse der Biochemie, der Lehre von den Enzymen und der Photochemie des Organismus zu suchen. Kräftiger als je fühlte er sich im Sommer 1906, „es war, als ob meine Bonner Studentenzeiten mit aller ihrer Poesie wie auf einer Kometenbahn wiederkehrend am Himmel stände“<sup>4)</sup>. Da ergriff ihn im Herbst schleichendes Siechtum. Wohl hofften seine Freunde, sein sonst so kräftiger Körper werde es überwinden, wohl lauteten zunächst auch die Nachrichten aus dem Harz, wo er Heilung suchte, hoffnungsvoll. Auch konnte er noch die reiche Ernte des letzten Jahrzehnts mit einer 52. Abhandlung in der preußischen Akademie der Wissenschaften und in dem Bande 2 „Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen“ unter Dach bringen. Aber die Ahnung seines nahen Endes hat er wohl doch gehabt, denn er, der bereits in zwei neuen Abhandlungen sich dem Enzymprobleme zugewandt hatte, schreibt 1910 von jener Übergabe der Salzstudien an die Fachgenossen: „Für mich selbst brachte das alles die Freiheit, von dem Salzproblem Abschied zu nehmen, und noch meine Kräfte einer ganz anderen Richtung zu weihen, zu welchem Zwecke mir die Regierung auf dem Gebiete Dahlem ein Grundstück zur Verfügung gestellt hat, wo nun wieder mein neues und nun wohl mein letztes Laboratorium steht.“ Kurze Zeit darauf erschütterte die Fachwelt die Trauerkunde, daß Jacobus Henricus van 't Hoff am 1. März 1911 gestorben sei. Sein Wunsch, die letzten Lebensjahre unrauscht von den Tannen des von ihm geliebten Schwarzwaldes zuzubringen, ging nicht in Erfüllung. Allen, die ihn liebten und verehrten, bleibt nur der eine Trost, daß sein Tod ein sanftes Entschlafen gewesen. Seine körperlichen Kräfte waren immer mehr geschwunden, aber bis in die letzten Tage hinein war sein Geist ruhig und klar. An seiner Bahre trauert seine edle Lebensgefährtin mit Kindern und Enkeln.

#### Die Werke.

In Van 't Hoff's Forschungsart waren besonders wesentlich ausgeprägt zwei Merkmale des Genies: eine kühne, schöpferische Phantasie und eine ungeheure Energie und Konsequenz des wissenschaftlich-exakten Denkens, welche den Flug des „Pegasus“, ohne ihn zu erniedrigen, doch mit der eisernen Faust naturwissenschaftlich-mathematischer Logik und experimenteller Unerbittlichkeit zügelten. War der Blick in die Welt der Atome in ihren asymmetrischen Anordnung, auf ihre prallende Wucht, die den osmotischen Druck ausüben sollte, beim ersten Entwurfe zunächst von der Phantasie des jugendlichen Künstlers van 't Hoff gelenkt, so übernimmt zugleich auch schon im Jüngling bei der Ausarbeitung

des Werkes der reife männliche Verstand die mathematisch-exakte Führung, verfolgt, oft erstaunlich weit und kraftvoll, die notwendigen Folgerungen, um sie dann dem Richterspruch der bisherigen Erfahrung und der Prüfung durch neue Versuche vorzulegen. Es ist grundfalsch, wenn man in van 't Hoff nur den „Theoretiker“ sieht. Kaum ein anderer steht so wie er auf experimenteller Basis und hat so wie er auf experimentelle Prüfung bei seinen und seiner Schüler Arbeiten stets Wert gelegt. Daß er diese Prüfung aber stets mit ungeheurer Zeiterparnis in wenigen entscheidenden Schritten ausführen konnte, liegt eben in jener z. B. auch von Mach und Ostwald geforderten Ökonomie wissenschaftlicher Arbeit, in der van 't Hoff eben durch seine sorgfältige theoretische Vorbereitung des Experiments stets Meister war. Und noch eine dritte kennzeichnende Gabe des Genies war ihm eigen: eine wunderbare Fähigkeit, da wo andere nur ein Chaos sahen, das typisch Einfache in großen Zügen zu erkennen. Der Schreiber dieser Zeilen erinnert sich noch mit Vergnügen einer Szene, als er mit einer sogar mit Hilfe eines hervorragenden Physikers gewonnenen Formel zu van 't Hoff um Hilfe kam. Die Formel war sehr exakt, aber so kompliziert, daß sie experimentell nicht zu gebrauchen war. Ein Blick des Meisters: und mit kundiger Hand strich er alle die Glieder weg, die mit Recht zu „vernachlässigen“ waren und die experimentelle Anwendbarkeit der Formel gestört hatten. Und wie die rechnerischen, so waren auch die experimentellen Wege, die er dann zu den von ihm genial vereinfachten Zielen baute, meist von ausgesuchter Einfachheit. Er hatte einen merkwürdig praktischen Blick für die Experimente, „die wirklich gehen“, was er dem Vf. dieser Zeilen gelegentlich einmal als den Vorteil der Erziehung an den technischen Hochschulen bezeichnete. Diesen Blick erkennt man unter anderem an den experimentellen Beispielen, die er in den „Etudes de Dynamique chimique“ zur Prüfung seiner Sätze studierte. Ein Beispiel im Großen und wohl mehr als ein Zufall ist es, daß er ebenso von allen petrographischen Systemen zunächst das am allereinfachsten zu bearbeitende, das Staufuter Salzsystem, gewählt hat. So war in ihm der kühne, aber mathematisch-exakte Theoretiker gepaart mit dem Forscher, der im gegebenen Augenblicke immer das einfachste Werkzeug richtig und mit weise vorbedachter Zeiterparnis und klarer einfacher Fragestellung anzuwenden wußte.

Es kann nicht die Aufgabe dieser wenigen Zeilen sein, das Lebenswerk eines van 't Hoff auch nur annähernd erschöpfend zu beschreiben, wir müssen uns mit dem Versuche begnügen, die Hauptfeile seiner Arbeit mit einigen Worten zu charakterisieren:

Wie H. v. Helmholtz<sup>5)</sup> versichert, wie

<sup>4)</sup> van Bemmelen-Gedenkboek, 1910, S.384.

<sup>5)</sup> Vgl. W. Ostwald, Große Männer.

die Beispiele eines Robert Mayer und Kekulé zeigen, entstehen die genialen Entladungen des Genies meist nicht in der dumpfen Luft der Studierstube, sondern blitzartig und oft beim Wandern in freier Gottesnatur, beim Anschauen einer Naturerscheinung oder mitten im rauschenden Strome des Lebens. So erzählt auch van't Hoff, daß ihm der erleuchtende Gedanke vom asymmetrischen Kohlenstoffatom bei einem Spaziergange gekommen sei. Aber wie in dem Kunstwerke Wagners sich erst dann die Nebel senken und die glücklichen Götter auf der Regenbogenbrücke in die neue strahlende Burg Walhalla einziehen, nachdem die Riesen in jahrelangem, hartem Ringen ihre Arbeit getan, so ist auch meist vor genialen Entdeckungen eine lange Arbeit getan und der Boden vorbereitet gewesen. Und so erzählt denn auch van't Hoff mit der vornehmen Offenheit und historischen Rechtlichkeit, die all seinem Tun eigen war, daß es im wesentlichen die Lektüre der Arbeit von Johannes Wislicenus über die Milchsäuren war, die ihn vor jenem fruchtbaren Spaziergange beschäftigt hatte. „Die Tatsachen zwingen dazu, die Verschiedenheit isomerer Moleküle von gleicher Strukturformel durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raum zu erklären“, das war der Satz, der ihm aus der Literatur im Gedächtnis geblieben war. Er selbst hat in der Folge gewissenhaft auf alle seine Vorläufer hingewiesen, die man selbst bis auf Swedensborg zurückgeführt hat. Das aber, was eine immerhin berechtigte, jedoch bis dahin unfruchtbare und unbestimmte Bemerkung oder Hypothese erst zur fruchtbaren Theorie macht, ist die quantitative Eindeutigkeit und mathematische Bestimmtheit, durch welche ein van't Hoff und gleichzeitig sein von ihm anerkannter Zeitgenosse Le Bel die allgemeinen Vorstellungen der Naturforscher von der Lagerung der Atome im Raum experimentell prüfbaren machten und zum Range der neuen wissenschaftlichen Stereochemie erhoben. Van't Hoff sowohl wie Le Bel Fuß auf der Auffassung des großen Vitalisten und Chemikers Pasteur, daß die das polarisierte Licht entgegengesetzt drehenden Isomeren irgend einer asymmetrischen inneren Gruppierung und deren Spiegelbilde entsprechen. Es war rogar schon auf eine tetraedrische Gruppierung als Möglichkeit hingewiesen worden. Van't Hoff's Überlegenheit aber über alle anderen besteht in der konsequenten „Durchführung von Kekulés Satz der Kohlenstoffquadrivalenz unter Beifügung der Annahme, daß die vier Valenzen den Ecken eines Tetraeders zugerichtet sind, dessen Zentrum das Kohlenstoffatom bildet.“ Praktisch kamen für den sog. asymmetrischen, d. h. für den an vier verschiedene Gruppen gebundenen Kohlenstoff van't Hoff's und Le Bel's Auffassungen auf dasselbe heraus. Beide lassen, wie jetzt allgemein bekannt ist, quantitativ die Anzahl der möglichen optisch aktiven und inaktiven Isomeren und verschwinden dieser Isomerie bei Gleichheit zweier Gruppen am Kohlenstoff-

atom in Übereinstimmung mit der Erfahrung voraussagen. Hier handelt es sich um Spiegelbildisomerie. Auf einem anderen Gebiete aber, der Isomerie bei Kohlenstoffdoppelbindungen, wie sie z. B. bei Äthylen derivaten auftritt, ergibt die allgemeine gehaltene Theorie von Le Bel die Möglichkeit des Auftretens gewisser optisch aktiver Äthylenderivate ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom, während sie von der quantitativ bestimmteren Theorie van't Hoff's<sup>6)</sup> für nicht vorhanden erklärt wird. Bisher spricht in der Tat die Erfahrung nur für letztere.

Es gibt kaum einen größeren historischen und sachlichen Genuß, als die Vergleichung des kleinen, im Jahre 1877 erschienenen bescheidenen Heftchens: „Die Lagerung der Atome im Raum“, mit der 31 Jahre später erschienenen dritten „Umgearbeiteten und vermehrten Auflage“ des inzwischen klassisch gewordenen Werkes. Die in der ersten Auflage niedergelegten Ideen haben sich trotz scharfer Prüfung und in ausgedehnten Forschungen in aller Welt bis auf den heutigen Tag bewährt. Bekannt ist die klassische Reihe von Untersuchungen über die Zuckerarten und die Polypeptide, in denen ein Emil Fischer die stereochemische Theorie van't Hoff's auf Schritt und Tritt verfolgen konnte, kein Forscher auf dem Gebiete der Terpenchemie oder der Chemie der Alkaloiden wird heute für einen optisch aktiven Stoff dieser Gruppen eine Formel aufstellen mögen, die im Widerspruch mit der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms stände. So bildet sie in der organischen Chemie eine wichtige Handhabe zur Ordnung und zur Aufklärung der Konstitution. Hierher gehören auch die von der Theorie vorausgesagten Isomeren bei cyclischen Gebilden, die namentlich durch v. Baeyers bekannte Untersuchungen ausgebaut worden sind. Die eigentümliche Tatsache, daß bisher noch kein Stoff mit einem einzigen Kohlenstoffatom im Molekül optisch aktiv erhalten wurde, dürfte wohl auch bald Aufklärung finden und auf der leichten Racemisierbarkeit solcher Körper beruhen, die man wohl durch eine Synthese bei möglichst tiefer Temperatur und im geeigneten Medium hemmen könnte. Auch die Lehre von der Isomerie der äthylenartigen Verbindungen (Fumarsäure; Maleinsäure; cis-trans-Trimethylendicarbonsäuren), die namentlich von Wislicenus, von Bayeर und anderen bearbeitet wurde, ist jedenfalls durch van't Hoff's Stereochemie mächtig beeinflußt worden, wenn auch nicht gelehnt werden kann, daß diese bisher hier vielleicht nicht immer restlos so weit geführt hat, wie in der Lehre von der optischen Aktivität.

Ein besonderes Merkmal der Stereochemie ist nach so langem Bestehen ihre Jugendfrische, mit der sie noch immer zu weiteren Untersuchungen anregt, und die selbst von einem so strengen

<sup>6)</sup> Lagerung der Atome, 2. Aufl. S. 3, 3. Aufl., S. 68.

Kritiker hypothetischer Vorstellungen, wie W. Ostwald<sup>7)</sup>, rückhaltlos anerkannt wird.

Auch über die Stickstoffverbindungen finden sich bereits in van't Hoff's „Ansichten über die organische Chemie“<sup>8)</sup> stereochemische Entwicklungen. Wir wissen, wie in neuerer Zeit durch Le Bel, Wedekind und Meisenheimer die optisch aktiven Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs und des Phosphors dargestellt wurden, und daß nach dem zuerst von H. Goldschmidt gegebenen Nachweis der Strukturidentität und also der nur stereochemisch zu deutenden Isomerie der von Beckmann entdeckten beiden Benzaldoxime der weitere Ausbau der Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffs durch A. Werner und Hantzsch begann. Ebenso kennt man jetzt und faßt man stereochemisch auf die optischen Isomeren bei Verbindungen der vierwertigen Elemente Schwefel, Selen, Zinn und Silicium, die von Carrara, Pope, Smiles, Kipping und anderen nachgewiesen wurden.

In neuerer Zeit haben sich stereochemische Betrachtungen durch die grundlegenden Untersuchungen von A. Werner, P. Pfeiffer u. a. auch bei den Molekülverbindungen des Kobalts, des Chroms und des Platins als unentbehrlich erwiesen, und in allerneuester Zeit, nachdem der Schöpfer der Stereochemie bereits die Augen zum ewigen Schlummer geschlossen, tauchen in den Forschungen A. Werners und E. Fischers über die Konfigurationsbestimmung an Stereoisomeren allgemeinere Gesichtspunkte auf, welche nicht nur eine bisherrige Schwierigkeit der stereochemischen Ortsbestimmung, die berühmte sog. Waldensche Umkehrung zu erklären scheinen, sondern gerade mit Gesichtspunkten stereochemischer Art durchaus im van't Hoff'schen Sinne neues Licht auf den Mechanismus von Substitutionsvorgängen überhaupt zu werfen versprechen.

Denken wir daran, daß es gerade der Organismus ist, der besonders auslesend in stereochemischer Hinsicht arbeitet, daß der große Vitalist Pasteur gerade die biologischen Trennungsmethoden der optischen Antipoden eingeführt hat, daß die Enzyme, jene noch immer rätselhaften chemischen Werkzeuge des Organismus nach den Untersuchungen eines E. Fischer u. a. gegen die optischen Antipoden sich besonders different verhalten, so sehen wir, daß hier van't Hoff<sup>9)</sup> in der Lehre vom asymmetrischen Atom in der Tat wenigstens einen ersten dichten Schleier von einem großen biologischen Naturgeheimnis gelüftet hat. Wie wenig man bei van't Hoff's Modellen von leicht veraltenden, allzu grob mechanischen Atombildern beelegt ist, geht deutlich aus den letzten beiden Auflagen seiner „Lagerung der Atome im Raum“ hervor, wo er sich auch selbst mit

<sup>7)</sup> Z. physik. Chem. 31, (Jubelband van't Hoff), IX.

<sup>8)</sup> Ansichten 1, 79 (1887).

<sup>9)</sup> Vgl. Lagerung der Atome 3. Aufl., S. 41, 50, 138.

den neuesten elektronentheoretischen Betrachtungen des Atomes und der Materie im Rahmen seiner Theorie abzufinden weiß. Das ist wohl erklärlich, denn eine gute stereochemische Theorie enthält sachgemäß nur die quantitativen Abstraktionen gewisser Symmetriebeziehungen der Materie im Raum, die bisher durchaus unabhängig von einer spezielleren Kenntnis der wahren Natur des Substrates dargestellt werden konnten und mußten. Ist doch die heutige in lebhafter Gärung befindliche Lehre von den Atomen weiter als je entfernt von einer beiderseits allzu einseitigen Auffassung dieser Gebilde als rein materieller Stoffkomplexe oder als reiner Energiequanten. Auch für die einstige elektromagnetische und elektronentheoretische Atomistik wird die van't Hoff'sche Theorie vom asymmetrischen Atome noch erhebliche Dienste leisten können<sup>10)</sup>. Deutet doch gerade die optische Aktivität z. B. der Kohlenstoffverbindungen im Hinblick auf Faraday's magnetoptisches Phänomen auf ein besonderes magnetisches Feld im Molekül hin. Es wäre daher vielleicht richtiger, ihre optische Aktivität durch die Verdetsche Konstante und damit durch ein die molekulare Asymmetrie kompensierendes magnetisches Feld auszudrücken, als durch die bloß geometrisch-optische Biot'sche Konstante. Schon hat P. Weiß in seinen schönen Untersuchungen den Satz aufgestellt: „Le magnéton est donc un constituant universel de la matière“<sup>11)</sup>. Was will das werden! — —

Wie die Stereochemie, so war auch die sogenannte physikalische Chemie, die man besser die „allgemeine“ nennen sollte, bei van't Hoff zunächst ein Kind der organischen. Wie wir sahen, suchte er für die Fragen seiner „Ansichten über organische Chemie“ die Antwort durch seine „Etudes de dynamique chimique“. In schlichter Weise faßt er diese Fragen zusammen in dem Satze<sup>12)</sup>: „Was wird unter bestimmten Umständen, nach bestimmter Zeit die Folge des Zusammenbringens einer Verbindung mit bestimmten Mengen anderer, ebenfalls der chemischen Natur nach bekannten Verbindungen sein?“ und zerlegt ihre Lösung in einen qualitativen und einen quantitativen Teil. Wir wissen, in wie hohem Grade der erste Teil durch die wundervolle Entwicklung der synthetischen Chemie ausgebaut ist, der zweite Teil aber war zur Zeit, als van't Hoff seine Arbeit begann, keineswegs zu jener großartigen Architektur gediehen, wie der erste. Zwar ragten bereits in einsamer Pracht einige Marmorsäulen, die auch heute noch Grundpfeiler sind, empor. Schon hatten Rathke und andere die Widersprüche empfunden, zu welchen Berthelots „troisième principe“ und Julius Thomsen's thermochimischer Satz: „Daß die chemischen Vorgänge ohne die Zwischenkunft einer „fremden Energie“ immer in der Richtung der größten Wärmeentwicklung verlaufen“, führen mußten, schon hatte besonders der

<sup>10)</sup> Vgl. z. B. Baly, Z. f. Elektrochem. 17, 211 (1911).

<sup>11)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 23. Jan. 1911.

<sup>12)</sup> van't Hoff, Ansichten über organische Chemie 1, 6.

scharfsinnige August Horstmann mit dem Prinzip von Clausius in klassischer Weise im Jahre 1869 die Thermodynamik zum ersten Male bewußt und mathematisch quantitativ exakt in die Chemie eingeführt und so den Eingang zu der Pforte gefunden, den die großen Thermochemiker vergeblich gesucht hatten. Schon hatte Helmholtz 1882 seine klassischen Abhandlungen: „Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge“, publiziert, in denen am Beispiel galvanischer Ketten die thermodynamischen Beziehungen zwischen freier Energie und der Affinität chemischer Vorgänge entwickelt sind. Auch das Massengesetz für das Gleichgewicht war schon, von Berthollet geahnt, von den Norwegern Guldberg und Waage aufgestellt worden, nachdem diese wesentliche Anregung aus der speziellen Untersuchung des Estergleichgewichtes durch M. Berthelot und P. de St. Gilles empfangen hatten. Auch hatten Wilhelmy, Harcourt und Esson und andere bereits die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge studiert und ihre mathematischen Gesetze in speziellen Fällen sachgemäß aufgestellt. Schon hatte Pfaundler das chemische Gleichgewicht als das Resultat zweier entgegengesetzter Geschwindigkeiten nach der kinetischen Gasttheorie aufgefaßt. Durchblättert man aber die Literatur jener Jahrzehnte, so sieht man, daß das Bewußtsein von dem großen allgemeinen Zusammenhang aller dieser Prinzipien und von ihrer Wichtigkeit der chemischen Fachwelt noch keineswegs allgemein klar geworden war. Es ist hier nicht der Ort, um zu untersuchen, wie das alles so gekommen, Tatsache aber ist, daß die „Etudes de dynamique chimique“ zum ersten Male mit aller Gerechtigkeit gegen die Vorgänger ein originales, experimentelles und theoretisches Meisterwerk brachten, in welchem ein klares System der Verwandtschaftslehre in deutlicher Vollendung sowohl die Fragen der chemischen Geschwindigkeit wie die des chemischen Gleichgewichtes in ihrem großzügigen Zusammenhang darstellte und beantwortete. Auch heute noch ist die Lektüre jenes Buches jedem Chemiker dringend zu empfehlen, lange genug blieb es selbst Fachleuten wie Victor Meyer bei einschlägigen Untersuchungen unbekannt, und es wurde diesem Buche, welches gerade so wie die „Chimie dans l'espace“ in erster Auflage französisch geschrieben war, charakteristischer Weise wie dieser ebenfalls erst dann eine größere Verbreitung zuteil, als es in zweiter Auflage, in einer vortrefflichen Bearbeitung von E. Cohen, in deutscher Sprache erschien. Was findet man nicht alles in jenem damals nur etwa 200 Seiten starken Buche! Im ersten Teile sind die Zeitgesetze der chemischen Reaktionen entwickelt und wird gezeigt, daß ein Stoff proportional mit der ersten oder zweiten oder

dritten usw. Potenz seiner Konzentration zur chemischen Reaktionsgeschwindigkeit beiträgt, je nachdem von ihm ein oder zwei oder drei usw. Moleküle gleichzeitig im Reaktionsmechanismus zusammentreffen müssen. Im zweiten Teile werden die Umstände besprochen, welche störend auf diese einfachen Gesetze des chemischen Geschehens wirken können. In diesem und dem folgenden Kapitel finden wir auch viele interessante experimentelle Tatsachen, den eigentümlichen und in neuerer Zeit durch V. Meyer, Bodenstein und andere in schönen Arbeiten wieder zur Geltung gebrachten Einfluß der Gefäßwände auf Gasreaktionen, die rätselhafte Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit des Phosphors und des Phosphorwasserstoffs mit abnehmendem Sauerstoffgasdrucke usw. Im dritten Teile finden wir die heute allgemein üblich gewordene systematische Methode angegeben, das Zeitgesetz und damit häufig den Mechanismus chemischer Reaktionen zu finden und an eigenen experimentellen Beispielen erläutert. Der dritte Teil behandelt die Frage, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur verschiebt, und hier wird wohl zum ersten Male die Bedingung aufgestellt, der jede Formel für diesen Einfluß genügen muß, damit sie nicht in Widerspruch mit der Thermodynamik gerate. Hier ist also wohl vor der Hand von van't Hoff die erste und einzige Brücke gegeben worden, auf welcher die bisher sonst bei Zeiterscheinungen völlig unzureichende Thermodynamik in das Gebiet der chemischen Kinetik hinzuführen kann, wozu denn auch in neuerer Zeit z. B. von Trautz weitere Anläufe versucht werden. In einem weiteren Kapitel und im Anschluß an die Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur wird fernerhin gezeigt, daß die „Entzündungstemperatur“ keine Konstante ist, wie man früher glaubte, sondern aus einem Wettkampf zwischen der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, also auch zwischen der chemischen Wärmeentwicklungs geschwindigkeit und der je nach Umständen verschiedenen Wärmeableitungsgeschwindigkeit usw. resultiert.

Im dritten Teile des Buches erhebt sich nun die Chemie zur Exaktheit ihrer Schwesterwissenschaft, der Physik: Auf dem Gebiete der Gleichgewichtslehre ist dies in der Tat jetzt auch auf den Grundlagen, die wir namentlich den Arbeiten eines Horstmann und van't Hoff verdanken, möglich geworden. Hier finden wir die berühmte Formformel für die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes mit der Temperatur:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

(K = Gleichgewichtskonstante, q = Wärmetonung, T = absol. Temperatur), welche den thermochemischen Irrtum von Berthelot und Thomasen aufklärt und zeigt, daß zunächst die Wärme-

entwicklung uns nur den Temperaturkoeffizienten, nicht aber den absoluten Wert der das chemische Gleichgewicht und die Affinität charakterisierenden Konstanten K angibt. In der Boltzmann-Festschrift 1904 hat van't Hoff diese Formel noch weiter auszubauen versucht, indem er q als Temperaturfunktion und damit den Einfluß der spezifischen Wärmen behandelt. Wir wissen freilich, daß in neuester Zeit Nernst und seine Schule einen neuen, viel weiter gehenden Weg bauen, um schließlich doch unter gewissen Voraussetzungen aus q direkt K berechnen zu können, also das Ideal der großen Thermochemiker zu erreichen. Ähnliche Fragen behandelt F. Haber in „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“. Aber diese neuen Wege verzichten keineswegs auf die obige ursprüngliche Formel van't Hoffs, sondern lassen ihre fundamentale Wichtigkeit vollkommen bestehen. Aus ihr geht auch das berühmte „Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes“ hervor, welches unter anderem aussagt: „Jedes Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Zuständen der Materie verschiebt sich (bei konstantem Volumen) durch Temperaturniedrigung zu gunsten desjenigen der beiden miteinander im Gleichgewichte befindlichen Systeme, dessen Bildung Wärme entwickelt.“ In den „Etudes“ wird die Formel sowohl auf homogene wie heterogene Gleichgewichte angewandt und an den Beispielen der Esterbildung, der Verdrängung einer Säure durch eine andere, am Gleichgewichte zwischen optischen Antipoden, der Dissoziation des Kohlendioxides aus Carbonaten, dem Wassergasgleichgewicht, der Polymerisation des Stickstoffoxydes, der Dissoziation des Ammoniumsulhydrates usw. erläutert. Handelt es sich hier zum Teil noch um Fälle, welche bereits Horstmann, allerdings infolge eines Rechenfehlers nicht ebenso explizite und allgemein, aber immerhin richtig gelöst hatte<sup>13)</sup>, so tauchen nun jedoch in späteren Kapiteln der „Etudes“ für spätere Forschungen folgenschwere Gesichtspunkte auf: Zwar war auch hier zunächst die Übertragung der für physikalische Aggregatzustandsänderungen geltenden Gesetze auf die Gleichgewichte der polymorphen Formen wie zwischen rhombischem und monoklinem Schwefel nichts prinzipiell Überraschendes. Schon Franckenhain und namentlich O. Lehmann hatten den wichtigen Begriff einer scharfen „Umwandlungstemperatur“ für reversiblen Polymorphismus eingeführt. Namentlich dem letzteren verdankt man auf dem Gebiete der Einstoff- und sogar der Zweistoffsysteme wichtige Beobachtungen und Erkenntnisse. Aber erst „J. H. van't Hoff“'s Übertragung des für die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Druck geltenden thermodynamischen Satzes auf die Umwandlungstemperatur, d. h. die Zauberkraft der mathematischen Formel, verschaffte der letzteren Anerkennung<sup>14)</sup>. So fin-

den wir in der Tat in den „Etudes“ die erste Untersuchung über die Druckabhängigkeit des Umwandlungspunktes von monoklinem im rhombischen Schwefel durch van't Hoff's Schüler Reicher. Aber nicht diese Spezialfrage hat den „Umwandlungspunkt“ zu einer für die Chemie so wichtigen Größe gemacht, sondern die kühne und wissenschaftlich bis in ihre äußersten exakten Konsequenzen verfolgte, nicht so ganz einfache Anwendung dieses Begriffes auch auf die chemischen Mehrstoffsysteme. So entstand der Begriff der „kondensierten Systeme“ und „Systèmes incompatibles“ und damit eine allgemeinere Lehre von den mehrstoffigen heterogenen chemischen Gleichgewichten, aus welcher van't Hoff unabhängig von dem großen amerikanischen Thermodynamiker Gibbs eine Reihe von chemisch wichtigen Notwendigkeiten erkannte, die man jetzt häufig infolge der ausgezeichneten, unabhängigen und ebenfalls wichtigen Untersuchungen von Roozeboom unter dem Begriff der „Passenregel“ in allgemeinerer Form auszudrücken pflegt. Seinen Standpunkt zu dieser hat van't Hoff selbst in einem meisterhaften Vortrage vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft<sup>15)</sup> gekennzeichnet. — Der letzte Teil der „Etudes“ ist besonders grundlegend geworden: Er behandelt die exakte und hypothesenfreie Messung der Affinität chemischer Vorgänge durch die maximale Arbeit, welche sie zu leisten vermögen. Dieser Gedanke ist, wie gesagt, schon in den genannten Arbeiten von Helmholz<sup>16)</sup> enthalten gewesen. Aber ein jeder, der letztere liest, wird einsehen, daß die Chemiker der damaligen Zeit mit der Darstellungsweise und den von Helmholz gegebenen Beispiele nichts anfangen konnten. Erst durch die übrigens gerade durch ihre Einfachheit besonders originellen und erheblich weiterführenden Entwicklungen van't Hoffs hat dieser Grundgedanke seine für die Chemie so bahnbrechende Bedeutung erlangt<sup>17)</sup>. van't Hoff lehrt so z. B. den Chemiker in seinen „Etudes“, wie man auf Grund eines von Kirchhoff angegebenen Prinzipes u. a. mit Hilfe der Dampfdrucke die Affinität messen kann, mit der allotrope Formen ineinander übergehen, mit der die Salze ihr Krystallwasser aufnehmen, mit der ein niederes Hydrat in ein höheres übergeht, er zeigt, ähnlich wie Helmholz für die Wasserbildung, daß man die Arbeitsfähigkeit und damit die Affinität chemischer Reaktionen, wie z. B. der Bildung von Bromsilber aus seinen Elementen, durch ihre elektromotorische Kraft in galvanischen Ketten messen und aus ihr das Gleichgewicht, hier also z. B. den Dampfdruck des freien Broms über Bromsilber und freiem Silber berechnen kann. Auch wie sich die Arbeitsfähigkeit der Affinität (bei Helmholz die freie Energie genannt) und damit die

<sup>13)</sup> Vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 137, S. 72.

<sup>14)</sup> O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Krystalle. Leipzig 1911, S. 81.

<sup>15)</sup> Berl. Berichte 35, 4252 (1902).

<sup>16)</sup> Vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 124.

<sup>17)</sup> Vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 110, S. 98.

Affinität selbst mit der Temperatur ändert, ist in den „Etudes“ bereits für den Chemiker anschaulich entwickelt. Die am Schluß gegebene Übersicht über das ganze Werk zeigt, mit welcher Liebe und mit welcher Meisterschaft van 't Hoff es verstand, das ganze Gebäude der chemischen Verwandtschaftslehre in einen großzügigen Guß zu bringen. —

Aber dennoch waren die „Etudes“ nur ein Vorspiel: Im Jahre 1886 erschien, wiederum zuerst in französischer Sprache und in dieser wiederum lange weiteren Kreisen unbekannt geblieben<sup>18)</sup>, in Band 21 der „Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingsar“ die nur 56 Quartseiten starke berühmte Abhandlung: „Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous“ von J. H. van 't Hoff. Schon in den „Etudes“ hatte sich der Verf. auch mit der „Affinität“ zwischen Lösungsmittel und Gelöstem beschäftigt und als Maß dafür die Dampfdruckbeziehungen zwischen der Lösung und dem reinen Lösungsmittel und ebenso den von dem Pflanzenphysiologen W. Pfeffer in einer berühmt gewordenen Arbeit gemessenen osmotischen Druck aufgestellt, auch hatte er dort bereits die dann zwischen beiden notwendige mathematische Beziehung abgeleitet. Aber wiederum scheint erst in freier Gottesnatur die geniale Schlußerkennnis zum vollenendeten Meisterwerk gereift zu sein, als er an „Schönen Sommertagen in Heideveld bei Hilversum... bei Nachtigallenkläng und duftenden Reseden“<sup>19)</sup> die obige Abhandlung schrieb, von der übrigens Teile dem Inhalte nach bereits in den Jahren 1885/86 erschienen waren<sup>20)</sup>. Wohl waren für den osmotischen Druck innerhalb enger Gruppen von Stoffen dem berühmten Physiologen de Vries bereits gesetzmäßige molekulare Beziehungen und sogar allgemeiner eine Beziehung zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunkt aufgefunden<sup>21)</sup>, wohl hatte bereits Raoult in ausgezeichneten Experimentaluntersuchungen einen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht eines gelösten Körpers und der von ihm in Lösung erzeugten Dampfdruckerniedrigung (für diese auch 1883 Ostwald), Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktterniedrigung empirisch entdeckt. Aber diese Gesetzmäßigkeiten waren bis dahin isolierte und unbegreifliche Kuriositäten, zum Teil waren bei Raoult sogar Unrichtigkeiten mit unterlaufen. Da fand nun van 't Hoff mit dem von ihm in unerreichter Kraft und einfacher Anmut geschwungenen Riesenschwert der Thermodynamik den Urgrund und die Notwendig-

keit aller dieser Gesetzmäßigkeiten für verdünnte Lösungen in der Entdeckung: „bei gleichem osmotischen Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumina der verschiedensten Lösungen gleiche Molekulzahl und zwar diejenige, welche bei derselben Spannkraft und derselben Temperatur im selben Volumen eines Gases enthalten ist.“ Mit einem Worte: Die einfachen Gesetze der gasförmigen Stoffe und besonders der für den Chemiker so wichtige Avogadro'sche Satz waren von van 't Hoff auch für Stoffe im verdünnten gelösten Zustande, und zwar mit derselben numerischen Konstante gültig erkannt worden, und damit waren alle die allgemeinen Gesetze der Thermodynamik und der chemischen Gleichgewichtslehre, welche bisher nur für Gase abgeleitet werden konnten, mit einem Schlag auf das bedeutend ausgedehntere Gebiet der Systeme in verdünnten Lösungen nachgewiesen und anwendbar.

Mit der ihm eigenen Energie, Sicherheit und Exaktheit hat van 't Hoff sofort alle Konsequenzen dieser seiner Entdeckung gezogen. Dabei ist er sich, zum Unterschied von manchem unberufenen Nachahmer, stets der von ihm selbst scharf gezogenen und betonten Grenzen für die Gültigkeit der von ihm gefundenen Sätze bewußt geblieben, und gerade darin sieht der Eingeweihte die ungeheure geistige Kraft des Genies, daß die Abgründen der Abweichungen, Komplikationen und Fehler, in die der alltägliche, noch so gewissenhafte Geist sich bei jenen Problemen zweifellos verloren hätte, einem van 't Hoff keineswegs unbekannt waren, von ihm aber mit einem vollbewußten und völlig exakten Schwunge kühn übersprungen wurden. Die Tatsache, daß die van 't Hoff'sche „Theorie der Lösungen“ sich nur auf genügend verdünnte Systeme bezieht, und daß bei höheren Konzentrationen kompliziertere Gleichungen zur Darstellung des Systems nötig werden, ändert ebenso wenig etwas an dem Verdienste dieser genial konzipierten und in künstlerischer Einfachheit durchgeführten Theorie und an dem Werte der durch sie dargestellten und neu entdeckten Tatsachen, wie die Großstoten unserer großen Synthetiker dadurch verkleinert werden können, daß die Ausbeuten bei ihren Synthesen nicht immer 100%ige sind, und neben den beabsichtigten Stoffen auch oft unbedachte Nebenprodukte entstanden sind. Wer zwischen den Zeilen eines van 't Hoff zu lesen versteht, der wird gerade bemerken, wie er oft mit einem Worte, das einem starken Denkprozeß entstammt, dem Leser Schwierigkeiten schon durch die Voraussetzungen erspart, die für die Gültigkeit des ganzen Lehrgebäudes wesentlich sind. Wie ein Helmholtz liebte er nicht die breiten Straßen der Darstellung; was er schreibt, ist kurz aber lapidar exakt. Wollte dann ein weniger Mächtiger eine ebenso einfache Straße

<sup>18)</sup> Ein guter Auszug ohne das letzte Kapitel erschien allerdings bald, 1887, in deutscher Sprache in Z. physik. Chem. 1, 481 (1887).

<sup>19)</sup> Aus einem Briefe 1898 an den Schreiber dieser Zeilen bei Gelegenheit der Einwilligung zur deutschen Klassikerausgabe der obigen Abhandlung.

<sup>20)</sup> Vgl. Arrhenius, Z. physik. Chem. 1, 630 (1887).

<sup>21)</sup> Vgl. van 't Hoff, Berl. Berichte 27, 8 (1894) und de Vries, Z. physik. Chem. 2, 415 (1888).

bauen, so ist es kein Wunder, wenn er merkte, daß sie gar so einfach nicht ist, wie sie dem Unkundigen erschien, und wenn er in die Höhlen fiel, welche der Baumeister der königlichen Straße mit kühnen aber sicheren Arkaden überbrückt hatte. Und doch wagte er sie 1890 sogar noch bis zu den „festen Lösungen“ hin weiterzuführen. (Vorlesungen 2, 62.) —

Nachdem so der berühmte Avogadro'sche Satz als Avogadro-van't Hoff'scher Satz auch für die verdünnten, gelösten Stoffe gültig erwiesen war, ergaben sich die Raoult'schen empirischen Sätze mit ihren erforderlichen Korrekturen daraus von selbst als notwendige Folgerung, wie van't Hoff an eleganten Kreisprozessen zeigte. Die bisher nicht ohne Willkür wählbaren und unsicheren Raoult'schen Konstanten ließen sich jetzt durch eine thermodynamische Formel van't Hoff's voraus berechnen. Aber noch viel wichtiger war es, daß man jetzt nicht nur, wie bisher, die Arbeit berechnen konnte, welche gasförmige Systeme bei ihrer Verdünnung zu leisten vermögen, sondern daß man auch nunmehr nach genau denselben Formeln die erhältliche Arbeit (oder wenn man will, den Zuwachs der Entropie) beim Verdünnen gelöster Stoffe ausrechnen konnte. Damit war die Horstmannsche nur für die Gasgleichgewichte thermodynamisch nachgewiesene Formel aus ihrem Dornröschenschlaf geweckt. Van't Hoff konnte sie nunmehr (wie gesagt unter Berichtigung eines Horstmannschen Versehens) in ihrer vollen Allgemeinheit thermodynamisch beweisen, und jetzt konnte man mit dieser überhaupt alle chemischen Gleichgewichte von Systemen im verdünnten Zustand, also auch die viel zahlreicher in Lösungen, beherrschten, natürlich auch die, wo Bodenkörper von konstanter Zusammensetzung zugegen sind. Aber noch war eine Schwierigkeit vorhanden: Gerade die den Chemiker meist angehenden Salze, starken Säuren und Basen wollten sich dem Avogadro'schen Satz nicht fügen, sondern ihr osmotischer Druck und die damit zusammenhängenden proportionalen Größen wurden experimentell erheblich höher gefunden, als es die van't Hoff'sche Theorie der Lösungen verlangte.

Mit der ruhigen Besonnenheit des echten Naturforschers verkannte van't Hoff diese Tatsache keineswegs, sondern fand sich zunächst rein objektiv dadurch mit ihr ab, daß er dieses Zuviel durch einen empirischen Zahlenfaktori, der größer als 1 war, und den er vor die Avogadro'sche Konstante schrieb und „Aktivitätskoeffizient“ nannte, ausdrückte.

Es ist nun als eine besonders wunderbare Fügung, wie sie in der Geschichte der Wissenschaften nicht selten ist, anzusehen, daß diesem immerhin interistischen Zustande eines Teiles der van't Hoff'schen Lösungstheorie sehr bald durch eine geniale Entdeckung von anderer Seite her ein Ende gemacht und so van't Hoff's Theorie auch von dieser Schlacke befreit wurde<sup>22)</sup>. Kaum zwei Jahre, nachdem van't Hoff seine Theorie

der Schwed. Akademie der Wissenschaften vorgelegt hatte, konnte Sv. Arrhenius beweisen, daß jenes anomale Verhalten der genannten Stoffe stets mit der Eigenschaft guter elektrolytischer Leitfähigkeit quantitativ verbunden und die notwendige Folge des von ihm entdeckten Zerfalles derselben in ihre „Ionen“ in wässriger Lösung sei. Für beide Theorien, sowohl für die Theorie der Lösungen van't Hoff's, wie für die Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius war damit sehr viel gewonnen: van't Hoff's Theorie der Lösungen wurde nunmehr uneingeschränkt gültig, indem man neben den ungespaltenen Molekülen auch die Ionen als chemische und thermodynamische Individuen mitzurechnen hatte und dann auch unter Verzicht auf den Faktor i die Theorie nunmehr vollständig stimmte; für die Ionentheorie insofern, als die erste von Arrhenius als Ausgangspunkt genommene Bestimmung des elektrolytischen Dissoziationsgrades aus der elektrischen Leitfähigkeit und aus den katalytischen Geschwindigkeitsmessungen nunmehr eine neue und besonders schlagende quantitative Kontrolle und Bestätigung in den osmotischen Methoden nach van't Hoff-Raoult erhielt. Indem so der hochgespannte Funke zweigeistige Pole verband, entlud sich nunmehr eine ungeheure Summe von wissenschaftlicher Energie, welche in der chemischen Experimentalarbeit der damaligen Zeit aufgespeichert vorhanden war, in nutzbare Bahnen, die besonders gut durch die von W. Ostwald und van't Hoff im Jahr 1887 zuerst erfolgte Herausgabe der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ geebnet wurden. Wenn heute die chemische Gleichgewichtslehre, die Elektrochemie und alle damit zusammenhängende Gebiete, namentlich der anorganischen Chemie in bezug auf ihre mathematische Exaktheit einen so erheblich höheren Rang als früher besitzen, wenn W. Nernst das hundertjährige Problem der galvanischen Ketten und das der Diffusion gelöster Stoffe durch seine bekannten Arbeiten sehr weitgehend lösen konnte, so verdanken wir das zweifellos der glücklichen Konstellation jener Tage, als van't Hoff seine „Lois de l'équilibre chimique“ herausgab.

In einem nur wenige Druckseiten starken Schlußkapitel, betitelt: „Elektrische Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes“, verfolgt van't Hoff sodann mit der ihm eigenen Konsequenz, ohne sich in Details zu verlieren, die (übrigens schon von Helmholtz behandelte aber in einer damals für Chemiker nur wenig fruchtbaren Form beantwortete<sup>23)</sup>) Frage nach den Beziehungen zwischen der als Arbeit (ev. elektrisch) gemessenen und definierten Affinität und der chemischen Gleichgewichtskonstante, die ja bei der nunmehr nachgewiesenen numerischen Identität der Verdünnungsarbeit im gelösten und gasförmigen Systeme auch für beide Systemarten dieselbe

<sup>22)</sup> Vgl. Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. S. 1108.

<sup>23)</sup> Vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 110, S. 88.

allgemeine Bedeutung gewonnen hatte. So gelangt er zu der berühmt gewordenen Fundamentalgleichung der „chemischen Isotherme“, d. h. der Arbeitsfähigkeit E und damit der Affinität der chemischen Prozesse, wenn sie sich bei der konstanten Temperatur T bei den Einheiten der Konzentrationen von Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukten abspielen:  $E = RT \ln K$ , worin K wie früher die Gleichgewichtskonstante des Vorganges bedeutet. Damit war die heute in der Chemie allgemein benutzte wichtige Fundamentalgleichung explizite entwickelt, nach welcher man aus der Messung der Arbeitsfähigkeit eines umkehrbaren chemischen Vorganges seine Gleichgewichtsbedingungen oder umgekehrt aus seinen chemischen Gleichgewichtsbedingungen seine Arbeitsfähigkeit berechnen kann<sup>24)</sup>. Dieses Prinzip spielt jetzt in der Berechnung der maximalen idealen Ausbeute vieler auch technischer Reaktionen eine wesentliche Rolle (vgl. z. B. das wichtige Buch *Thermodynamics of technical Gas-Reactions* von F. Haber, London [1908], Nernst, *Journ. chim. phys.* **8**, 231 [1910], Bodenstein, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **11**, 373 [1905], *Z. physik. Chem.* **49**, 70 [1904]; R. Luther, *ibid.* **26**, 317 [1898]; Abegg-Weigert, *Handbuch der anorganischen Chemie Bd. III* **2**, 192), ebenso bei der Beurteilung der Möglichkeit chemischer Reaktionen und namentlich in der Elektrochemie (vgl. z. B. Le Blanc, *Lehrb. d. Elektrochemie*, 5. Aufl., 252; Bredig u. Knüppfer, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4**, 544 [1898]).

Das letzte große Werk, das van 't Hoff als Berliner Akademiker in Gemeinschaft mit seinem hervorragenden Mitarbeiter W. Meyerhoff geschaffen hat, seine berühmten Studien: „Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen“, war zunächst durch den ausgesprochenen<sup>25)</sup> Willen veranlaßt, der deutsche Kali-Industrie mit den Methoden der physikalischen Chemie zu nützen, also ein ganz spezifisch deutsches Industriegebiet mit diesen Prinzipien zu durchforschen. Unversehens aber wurde dabei aus dieser Studienreihe ebenso durch die Natur des Problems selbst wie zum Teil wohl auch durch die vielfache petrographische und geologische Anregung, die er bei seinen Besuchen der Staßfurter Lager selbst von Männern wie Precht, Rinne und Kubiersky erhielt, und durch den immer noch ins allgemeine gerichteten Blick des Meisters (aber wohl nur sehr wenig auch durch eine Bemerkung in einer Rektoratsrede von van Bemmelen<sup>26)</sup>) eine methodisch vorbildliche und großzügige Untersuchung über die chemische Entstehungsgeschichte wichtiger petrographischer Systeme, im speziellen Falle der Salzlager der Erde. Wie diese durch Einengung des Meeres in geologischen

Perioden primär entstanden sind, durch sekundäre Wasserdurchrieselung zum Teil wieder verändert wurden, so stellten sich van 't Hoff und Meyerhoffer nunmehr die Aufgabe, im Laboratorium aus denselben Bestandteilen des Meeres, dem Na, K, Mg, Cl, SO<sub>4</sub>, Ca und den Boraten nicht nur möglichst alle die zahlreichen Mineralien der Staßfurter Lager im Sinne der alten präparativen Chemie synthetisch durch Probieren herzustellen, sondern vielmehr auch im Sinne der neuen physikalisch-chemischen Lehre von den heterogenen Gleichgewichten die vollständigen Existenz-, Entstehungs- und Umwandlungsbedingungen je nach der wechselnden und oft schon sehr komplizierten Zusammensetzung der damit in Berührung kommenden Salzlösungen, nach Temperatur und nach Druck genau zu bestimmen, sowie auch quantitativ ihre „Kristallisierungsbahnen“ sowie ihre Auflösungs- und Zersetzungsbahnen voraussagen zu können. Die Tätigkeit der physikalischen Chemie erinnert hier einigermaßen an das Entwerfen einer genauen Landkarte, indem durch quantitative Gleichgewichtsbestimmungen in oft recht komplizierten Diagrammen mit den Konzentrationen der einzelnen Bestandteile bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck genau die Existenzgebiete festgelegt werden, in welchen die einzelnen Mineralien im Gleichgewichte mit den anderen und mit der Lösung dauernd bestehen können, und bei deren Überschreitung sie sich schließlich in andere Mineralien umlagern oder in Lösung gehend verschwinden müssen. So kann man jene Studien gewissermaßen ein „chemisches Generalstabswerk“ der Staßfurter Salze nennen, und in diesem Sinne werden sie stets vorbildlich sein für das Ideal eines großen chemischen „Generalstabsatlanten“ der Zukunft, in welchem dereinst die anorganische Chemie und synthetische Petrographie ihre Kenntnisse über die Existenz- und Entstehungsbedingungen ihrer Objekte übersichtlich und exakt kartographisch wird niederlegen müssen. —

Schon in den Amsterdamer Untersuchungen über Spaltung und Bildung von Doppelsalzen sowie über „kondensierte Systeme“ überhaupt, die in Gemeinschaft mit van Deventer, Meyerhoffer, Jorissen, H. Goldschmidt u. a. begonnen waren, finden sich die exakten Grundlagen, von denen van 't Hoff und Meyerhoffer nunmehr ausgingen. Schon 1887 hatten van 't Hoff und van Deventer so z. B. die Existenzbedingungen des Astrakanits<sup>27)</sup> zu studieren begonnen. 1893 wurden bereits durch seinen Schüler van der Heide auch die Schönit- und Kieseritbildung untersucht, 1894 in Amsterdam ebenso von Loewenherz schon Systeme, die den Carnallit enthalten, untersucht und in einer neuen Graphik dargestellt, nachdem auch schon Precht und Wittgen in Staß-

<sup>24)</sup> Vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 110, S. 100. Nernst, *Theoret. Chemie* (6. Aufl.), S. 648, 697, 730. — O. Sackur, *Chemische Affinität und ihre Messung*. Braunschweig. S. 1908.

<sup>25)</sup> Acht Vorträge in Chicago. S. 30.

<sup>26)</sup> van Bemmelen-Gedenkboek. S. 380.

<sup>27)</sup> Vgl. Z. physik. Chem. **1**, 170 (1887); **12**, 416 (1893); **13**, 459 (1899).

für verdienstvolle Löslichkeitsmessungen mit solchen Systemen angestellt hatten. Bei allen diesen Untersuchungen spielt der erwähnte chemische Umwandlungspunkt der „Bodenkörper“ eine wichtige Rolle, und es ist gerade die von van't Hoff schon in seinen „Etudes de dynamique chimique“ erkannte fundamentale thermodynamische Analogie des selben zum physikalischen Schmelzpunkt auch bei komplizierten chemischen Mehrstoffsystemen, welche mit genügender Berücksichtigung der größeren Mannigfaltigkeit bei größerer Anzahl der Systemkomponenten eine führende Rolle spielt.

Eine Mannigfaltigkeit der chemischen Erscheinungen, in welche sich andere nur noch mit dem schematischen Ariadnefaden der Phasenlehre, den wir Gibbs und Rozeboom verdanken, hineinwagen, wußte van't Hoff so mit diesem einfachen, zu seinem Zwecke von ihm besonders feingeschliffenen geistigen Werkzeuge zu ordnen. Mit Meyerhofer in Berlin entstand dann zunächst die schöne Untersuchung über das Existenzgebiet des Carnallits, seine Bildung und seine Spaltung in Chlormagnesium und Chlorkalium. Aber, so schreibt van't Hoff selbst, „zugleich war ich durch wiederholten Besuch unter Führung von Direktor Precht in den Salzgruben von Neu-Stabäffurt zu der Ansicht gekommen, daß wir vorerst noch mehr von der Geologie und Mineralogie zu lernen hatten als umgekehrt“. So zog sich denn die Arbeit sehr in die Länge. „Erst 1901 war ein sicherer Abschluß erreicht durch die vollständige Kenntnis der Krystallisierungsverhältnisse bei 25° von einem scheinbar so einfachen Falle als die Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Magnesium bei Sättigung an Steinsalz.“ Der Grund dafür lag in den ungeheuren Verzögerungerscheinungen, welche der Kieserit und andere mehrwertige Salze boten, und welche schließlich zu der neuen von van't Hoff gefundenen und vielleicht später noch einmal theoretisch bedeutsamen Regel führten, daß Salze ihre heterogenen Gleichgewichte um so langsamer einstellen, je höher die „mittlere Valenz“ der darin enthaltenen Komponenten ist, so daß z. B. Magnesiumsulfat oder gar ein Calciumborat eine erheblich träge Gleichgewichtseinstellung ergibt als Chlorkalium.

So trat denn zur theoretischen Kompliziertheit der Aufgabe noch die experimentelle Langwierigkeit derselben, die beim Studium der Calcium- und Borsäureverbindungen natürlich nach dieser Regel noch größer wurde. Es gehört aber gerade zu der Größe eines van't Hoff, daß er einen einmal als richtig erkannten Weg mit eiserner Konsequenz selbst über Schwierigkeiten hinweg verfolgt, und so entstand noch der seine mehrjährigen Studien mit einer Reihe von Mitarbeitern enthaltende zweite Band, der die calcium- und borsäurehaltigen Mineralien der Stabäffurter Lager ebenfalls dem Lehrgebäude vom heterogenen Gleichgewichte einfügte.

Ein sehr wertvolles Nebenprodukt dieser Arbeiten ist z. B. die interessante Studie über den Gips und Anhydrit (in Gemeinschaft mit Armstrong, Hinrichsen, Weigert und Just), und noch von seinem Krankenlager in einem Harzer Sanatorium aus freute sich van't Hoff an dem „Ausblick nach Ellrich mit den fast gleichscharfen Gipsfelsen“ und beschäftigte er sich mit der Konstruktion eines Dilatometers zur Gipsprüfung in der Technik<sup>28)</sup>. So taucht immer wieder gelegentlich sein Wunsch auf, mit seiner Wissenschaft auch der Technik zu nützen, aber immer wieder führt ihn sein Genie in größere, kosmische Fernen, immer wieder werden seine Salzstudien zu einem Teleskop, in die geologische Vergangenheit und Zukunft zu schauen.

Man hat gelegentlich behauptet, diese Studien über die ozeanischen Salzablagerungen seien den früheren Leistungen des Schöpfers der Stereochemie und der Theorie der Lösungen nicht ganz ebenbürtig. Falls man als Maßstab die zündende Phantasie und überraschende Originalität des Gedankens nimmt, mag diese Meinung hingehen, nimmt man aber als Maßstab die Kraft und Tiefe der Arbeit und die wissenschaftliche Tragweite und Vorbildlichkeit, so muß jener Behauptung denn doch entschieden widersprochen werden. Mag es sein, daß die erzielten Ergebnisse auch einzeln von anderen physikalischen Chemikern bei konsequenter Anwendung der Lehre vom heterogenen Gleichgewichte auf diese Salzsysteme erhalten worden wären, mag es sein, daß dabei für die Chemie bei weitem nicht so prinzipiell neue Fundamente entstanden sind, wie damals mit der Stereochemie und in der Theorie der Lösungen. Es ist aber jedenfalls sehr fraglich, ob nicht ein anderer, als der auch in größter Mannigfaltigkeit der Erscheinungen stets klar und unbeirrt das Einfache mit genialer Kraft herausmeißelnde van't Hoff, sich durch das Gewirr solcher Systeme von fünf, ja sieben Stoffkomponenten, die noch dazu ihre Gleichgewichte in tückischster Weise durch Verzögerungerscheinungen verschleierten, hindurch gefunden hätte, ohne den Mut und die Lust zu verlieren, oder ob ein anderer nicht durch zeitraubende, ängstliche Detailarbeit mehr als ein Lebensalter für dieselbe Strecke gebraucht hätte, die ein van't Hoff mit seinen Gefährten in einem Jahrzehnt durchwanderte<sup>29)</sup>. Es waren dabei nicht weniger als 77 Fundamentalkonstanten (55 konstante Lösungsdaten und 22 zwischen 25° und 83° liegende Umwandlungspunkte) zu bestimmen und vor allem erst zu erkennen, um welche Bestimmungsstücke es sich hierbei überhaupt handelte. Wie kompli-

<sup>28)</sup> Z. physik. Chem. **70**, 146 (1910).

<sup>29)</sup> So sind z. B. die großen Spezialwerke über die heterogenen Gleichgewichte in den Händen unserer besten Fachleute selbst bei den Dreistoffsystemen immer noch nicht ganz fertig.

ziert für die bisherigen Gewohnheiten der Chemiker diese Fragestellung war, sei dem Fernerstehenden durch die Tatsache erläutert, daß die Löslichkeit eines Salzes im gewöhnlichen Zweistoffsysteem (z. B. KCl in Wasser) bei gegebener Temperatur bekanntlich durch eine einzige Zahl (im Diagramm also durch einen Punkt einer Kurve) gegeben ist, in dem einfachsten van't Hoff'schen Vierstoffsysteem  $KCl + MgCl_2 + MgSO_4$  in Wasser dagegen durch eine unendliche Anzahl von je drei zusammengehörige Konzentrationsangaben, graphisch im Diagramm also durch eine Fläche eines Raummodells. Dem konstanten Schmelzpunkt des Einstoffsysteems mit einem festen Bodenkörper entspricht in diesem Vierstoffsysteem ein Fixpunkt mit vier festen koexistierenden Bodenkörpern neben Lösung und Dampf. Die Siebenmeilenstiefel des Genies sind auf so steinigen Wegen auch beim 50jährigen nicht zu verachten, wenn auch der 25jährige feurigere Sprünge machte.

Und waren die „Untersuchungen über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen“ für den Chemiker vielleicht auch kein so glänzender Fund, wie die Jugendwerke van't Hoff's, so sind sie in gewissem Sinne eine Morgenröte für eine andere Wissenschaft, für die synthetische Petrographie und damit für die Geologie, ähnlich wie einst die Arbeit von Wöhler und Liebig über das Radikal der Benzoesäure nach dem Ausspruche von Berzelius eine Morgenröte für die aufdämmernde organische Chemie war. Wer die Literatur der Mineralsynthesen und der Petrographie ein wenig durchblättert, wird bald einsehen, daß hierin in der Tat vor dem Auftreten van't Hoff's ähnliche Zustände herrschten und nunmehr ähnliche Folgen, wenn auch entsprechend der Schwierigkeit der Aufgabe viel langsamer, eintreten können, falls die Nachwelt dieses kostbare Erbe van't Hoff's würdig hütet.

„Es wirkt mit Macht der edle Mann  
Jahrhunderte auf seines Gleichen;  
Denn was ein guter Mensch erreichen kann,  
Ist nicht im engen Raum des Lebens zu erreichen.  
(Goethe).

Aber nicht nur der Weg, auf dem die einzelnen Mineralien aus dem wässrigen oder feurigen Magma primär entstanden sind oder durch sekundäre Umlagerungen Neubildungen ergeben haben, ist hier an einem mustergültigen Beispiele gezeigt, dessen prinzipielle Methodik auch für andere petrographische Systeme mutatis mutandis wird befolgt werden müssen, sondern das System der Paragenesen, das van't Hoff aus den von ihm festgelegten, zahlreichen und eindeutigen Koexistenzbedingungen verschieden Minerale nebeneinander entwickelt hat, kann vielmehr auch dem Geologen und Petrographen bekanntlich<sup>30)</sup>

<sup>30)</sup> Man vgl. den schönen Vortrag von E. Jaencke; diese Z. 19, 7 (1906).

noch besondere Angaben über die urzeitlichen Temperaturverhältnisse oder über den Einfluß sekundärer Bildungs faktoren z. B. einer Wasserdurchrieselung bei der Entstehung der fraglichen Gesteinselemente geben. So geht z. B. aus jenen „Paragenesen“ van't Hoff's hervor, daß das Hartsalz (bestehend aus Steinsalz + Kieserit + Sylvian) sich entweder bei einer Temperatur oberhalb 72° primär ohne Kainit gebildet haben muß, oder daß es ein Produkt sekundärer Umwandlung von Carnallit und Kieserit unterhalb 72° durch kurz dauernde Wassereinwirkung unter Verzögerung der Kainitbildung ist. So haben denn auch einsichtige Fachmänner von der Bedeutung des Technikers Precht und des Mineralogen Rinne die Wichtigkeit dieser bahnbrechenden Untersuchungen sofort erkannt und gemeinsam mit van't Hoff die weitere wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalz Lagerstätten, dieses großen Nationalschatzes, sowohl vom chemischen wie vom mineralogischen Standpunkte aus, auf dem 2. deutschen Kalitag in Staßfurt (13. Mai 1906) durch den „Verband für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalz Lagerstätten“ mit zugesagter Unterstützung des Kalisyndikats, der kgl. preuß. Akad. d. Wissenschaften und des Vereins Deutscher Ingenieure in breitere Bahnen gelenkt<sup>31)</sup>.

Auch dieser Verband hat bereits wissenschaftliche Resultate und rationelle Anweisungen für die Technik gezeigt<sup>32)</sup>. Und ähnliche Wissenschaft, wie sie hier an den geologischen neptunischen Erzeugnissen des Wassers mustergültig entwickelt ist, bereitet sich, von Carnegie's Maeenaten-hand gestützt und unter dem Eindruck einer von van't Hoff gegebenen Anregung, jenseits des Ozeans in dem „Geophysical Laboratory“ unter der Leitung Day und anderer für die aus dem feurigen Magma entstandenen pluto nischen Gesteine vor. Freilich wird diese letztere Arbeit eine härtere und zeitraubendere werden, denn in den mehrwertigen Silicaten sind (wie z. B. auch die glasige Erstarrung zeigt) nach der van't Hoff'schen Regel die Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellung bereits enorme, die oft vielleicht nur mit „agents mineralisateurs“ wie Wasser, Flußsäure usw. „katalytisch“ zu überwinden sein werden. Aber schon sind von dort und auch von anderer Seite (Vogt, Doelter, Baur, Königsberger und W. Müller) wichtige Erkenntnisse in derselben Richtung, wie bei den ozeanischen Salzstudien, auch bei Silicaten erhalten worden. Hier seien als Beispiel z. B. die schönen Arbeiten von Day und Allan über die Feldspate genannt. So dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß für die Petrographie mit seinen Salzstudien der 50jährige van't Hoff ähnliche jugendfrische Saaten ausgestreut hat, wie sie der 22jährige in der „Chimie dans l'espace“ einst der Chemie spendete.

<sup>31)</sup> Vgl. diese Z. 19, 1159 (1906); 20, 1031 (1907).

<sup>32)</sup> Vgl. diese Z. 23, 1953 (1910).

Nur das Talent altert früh, nicht das Genie: van't Hoff muß doch wohl zuletzt noch immer ein gewisses Vollgefühl seiner geistigen Kraft besessen haben, wenn er sich in seinen letzten Jahren nun einem neuen, so großen Probleme zugewandt hat, wie es die Frage nach der Enzymwirkung und nach der Bildungsweise organischer Stoffe im Pflanzenkörper unter der Wirkung der strahlenden Energie der Sonne war<sup>33)</sup>. Gewiß mag dabei das Bedürfnis, die Beschäftigungsart seinem Gesundheitszustande anzupassen, eine Rolle gespielt haben. Aber wir hätten jedenfalls erwarten dürfen, wie auch bereits wieder die streng methodische und kühne Fragestellung in seinen noch erschienenen beiden Abhandlungen<sup>34)</sup> über die Fermentwirkung zeigt, daß der nun bald Sechzigjährige in dem kleinen, von grünen Versuchsfeldern umgebenen norwegischen Gartenhaus in Dahlem uns noch manchen neuen Schritt gebahnt hätte, wenn ihm noch ein Jahrzehnt vergönnt gewesen wäre. Da trat ihm, dem Genius mit der hoch erhobenen Leuchten-den Fackel, Halt gebietend der Genius mit der gesenkten Fackel entgegen. —

#### Der Mann.

Betrauen wir den Verlust des großen Forschers van't Hoff für die Menschheit, so werden alle, die ihn kannten, von dem großen Menschen einen unauslöschlichen Eindruck erhalten haben. Nicht als ob er jedem leicht zugänglich gewesen wäre oder in irgendeiner Weise die Macht über die Wissenschaft auch durch die Macht über die Menschen jemals im Guten oder Bösen zu ergänzen gestrebt hätte. Wie man ihn in bezug auf die harmonische und bahnbrechende Universalität seiner wissenschaftlichen Bedeutung den „Goethe der Chemie“ nennen könnte, so erinnerte sein Wesen in seiner gleich-

mäßigen, lebensfrohen, vornehmen Güte, die sich aber alle kleinlichen Unsachlichkeiten streng und kühl vom Leibe hielt, ebenfalls an Goethesche Art. Für die gute Sache der Wissenschaft war er alles zu tun bereit, und wer in diesem Sinne reinen Herzens seiner Hilfe bedurfte, dem wurde sie in gütiger Weise gewährt.

Mit den Frohen konnte er heiter und fröhlich sein. Niemals hatte er, auf den sich alle wissenschaftlichen Ehrungen der Welt gehäuft hatten, die Pose des großen Mannes. Der Schreiber dieser Zeilen erinnert sich aber dennoch des überraschten, die wahre Größe erkennenden Aufmerksamkeit eines bedeutenden, antlitzkundigen Bildhauers, als bei der Einweihung des neuen physikalisch-chemischen Institutes in Leipzig der ihm noch völlig unbekannte van't Hoff den Saal betrat.<sup>35)</sup> Sein friderizianisches, scharfgeschnittenes Antlitz und klares Auge leuchtet uns nicht mehr, in feuriger Lohe gab der sieghafte Sohn der Niederlande auf deutscher Erde „der ew'gen Sonne die Atome wieder, die sich zu Schmerz und Lust gefügt“.

Aber wo immer Menschen Kunde haben werden vom kunstvollen Aufbau der Atome in den Molekülen der Lebewesen, von der Geschichte des Erdballs beim Erstarren der Meere und vulkanischer Glut, wo kundige Chemiker die Hebel und Ventile mächtiger chemischer Maschinen in der Technik oder das Arbeiten feinsten chemischen Forschungsapparate im Laboratorium nach dem Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes und der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit mathematisch sicher im Dienste der Kultur beherrschen können, überall dort wird Jahrhunderte lang der Name Jacobus Henricus van't Hoff weiterleben.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Italien.** Von der letztjährigen Traubenernte sind 45 375 000 dz zur Weinbereitung verwendet worden, woraus bei einem Durchschnittsertrag von 64,6 hl auf je 100 dz im ganzen 29 293 240 hl Wein gewonnen wurden (1909: 60 250 000 hl). Zur Spiritusbereitung wurden i. J. 1909 verwendet 1 801 160 dz oder 1 800 300 hl Wein, und hieraus 188 760 hl Alkohol gewonnen. Die Erzeugung von Alkohol im vergangenen Jahre steht noch nicht genau fest; sie wird aber angesichts der kärglichen Weinernte bedeutend hinter der des Vorjahres zurückbleiben. (Nach einem Berichte des Kaiserl. Generalkonsuls in Genua.) —l. [K. 296.]

**China.** Die Mengen Rohcamphor, welche aus China nach dem Auslande ausgeführt wurden, betrugen nach einem Berichte des Handelssachver-

ständigen bei dem Kaiserl. Generalkonsulat in Shanghai i. J. 1907: 25 789 Pikuls i. W. von 2 077 475 Haikwan Taels, 1908: 18 072 Pikul (= 850 135 H. T.) und 1909: 9759 Pikul (= 680 827 Haikwan Taels). Die Zahlen für 1910 sind noch nicht erhältlich, indessen ist ein weiterer Rückgang sicher. Im Süden Chinas sind die Bestände von Campherbäumen durch Raubbau stark vermindert, und die Ausfuhr ist demgemäß äußerst schnell gesunken; in Mittelchina hält sie sich aber seit vier Jahren auf ungefähr derselben Höhe, was beweist, daß dort kein Raubbau stattgefunden hat. Nach Berichten von Reisenden sind in Mittelchina bis tief nach der Provinz Szechuan hinein noch große, bisher unangeführte Bestände von Campherbäumen vorhanden. Wenn die Preise in Europa, die heute dem chinesischen Händler keinen Verdienst mehr lassen, wieder bedeutend steigen, und es gelingt, den Chinesen eine rationelle und die Herstellungskosten verringende Camphergewinnungsmethode beizubringen, so ist

<sup>33)</sup> Z. f. physik. Chem. 76, Nachruf Ostwalds.  
<sup>34)</sup> Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. 1909, 1065; 1010, 963.

<sup>35)</sup> Das Heft Nr. 10 vom 10./3. 1911 unserer Zeitschrift brachte ein vortreffliches Bild des Verstorbenen.