

Über die Anwendung der Ionentheorie in der analytischen Chemie.

Eine prinzipielle Untersuchung.

Von Dr. O. Hackl.

Motto: Die chemische Analyse ist eine Wissenschaft von Thatsachen; sie beruht ausschließlich auf Erfahrungen und ihr Wesen ist daher durchaus praktischer Natur und von rein wissenschaftlichen Theorien unabhängig.

De Koninck - Meineke, Lehrbuch der chemischen Analyse, I. Band, pag. 269.

Zwischen den physikalischen Chemikern, welche ihr Fach gern als Grundlage der gesamten Chemie proklamieren, und den Anorganikern, Analytikern und technologischen Chemikern tobt schon des längeren ein heißer Kampf um neuere chemische Theorien und Hypothesen, die sich manchmal als fruchtbringend erwiesen haben und deshalb von ihren Vertretern auf die gesamte Chemie angewendet wurden; mit welchem Erfolg, das ist eben noch strittig, und es kann nur konstatiert werden, daß in der neueren Fachliteratur die physikalischen Chemiker sich bereits eine dominierende Stellung zu erringen gewußt haben.

Ich will es nun versuchen, speziell die Ionentheorie auf ihre Anwendbarkeit in der analytischen Chemie zu prüfen, da von vielen Seiten behauptet wurde, erstere habe bei dieser Übertragung von neuem glänzende Triumphe gefeiert, wovon ich mich nicht recht überzeugen konnte. Der Umstand, daß diese Anwendungsversuche, besonders derjenige von Ostwald („Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“), von manchen hervorragenden Analytikern, zum Beispiel Jannasch, als gelungen bezeichnet wurde, hat mich vorsichtig gemacht und ich kann wohl sagen, daß ich nicht ohne reifliche Überlegung geurteilt habe; aber auch, daß die Forschungsmethode so mancher dieser Lobredner prinzipiell entgegengesetzt der von ihnen befürworteten ist, so zum Beispiel eben auch bei Jannasch, der seine großen analytischen Erfolge nur dadurch errungen hat, daß er empirisch vorging und sich nicht von ionentheoretischen Erwägungen leiten ließ, wie aus seinen Arbeiten und dem Werk „Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse“ hinreichend ersichtlich ist. Wenn es ihm nicht erspart blieb, von mancher Seite auf Grund von physikalisch-chemischen Infinitesimalrechnungen seine ausgearbeiteten

Methoden angegriffen zu sehen, so daß er als gewissenhafter Forscher sich gezwungen sah, dieselben neuerdings auf ihre Verlässlichkeit zu untersuchen — was freilich leider nicht die Art der Polemik solcher Gegner zum Aussterben bringt —, so zeigt sich darin nur wieder, wohin gar manche Seitenäste neuer Theorien führen; hat es ja doch noch fast jeder, der auch nur ein Wort des Zweifels diesbezüglich äußerte, gleich mit überaus ergrimten Feinden zu tun gehabt.

Ostwald sagt selbst, daß sein oben angeführtes Werk hauptsächlich von „nichtzünftigen Analytikern“ gelobt wurde. Dies ist nur zu begreiflich, denn Laien auf diesem Gebiete muß die Einfachheit, mit der hier anscheinend das Wesen der ganzen analytischen Chemie vorgebracht und erschöpft wird, bestechen. So zum Beispiel schreibt II. St. Chamberlain in „Immanuel Kant“ (2. Auflage, pag. 385): „Jeder Freund der Wissenschaft ehrt den Namen Ostwald. Aus dem Chaos der Chemie hat Ostwald es verstanden ein übersichtliches Gebäude zu gestalten und sein kleines Buch *Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie* ist das Entzücken aller, die — wie ich selber — ihr chemisches Wissen im Laboratorium aus tausend unzusammenhängenden Bruchstücken, ohne Spur eines ‚geistigen Bandes‘ aufbauen mußten.“ Das Gebäude ist freilich sehr einfach, aber eben deshalb entspricht es nicht dem Tatsachenmaterial, das sehr kompliziert ist; daß ein Chaos nicht ein logisches System ist, daß die Materie kein geistiges Band hat und daß es verschiedene Elemente und Verbindungen mit sehr verschiedenen Eigenschaften gibt, dafür können wir nichts, das ist nicht unsere Schuld; unzulässig aber ist es, diese Tatsachen zwecks „einfacher“ Zusammenstellung zu vergewaltigen, denn die Wissenschaft hat nicht vor allem Einfachheit, sondern Wahrheit anzustreben.

Ich habe regelmäßig die Erfahrung gemacht, daß in sonst ausgezeichneten Werken der verdienstvollsten Autoren, sobald das Kapitel Ionentheorie an die Reihe kommt, entweder Verdrehungen der Tatsachen einsetzen oder anscheinend zwingend logische Ableitungen, die in Wirklichkeit sehr zweideutig sind; und deshalb sehe ich mich gezwungen, diese Methodik als für die Ionentheorie wesentlich anzusehen, nicht bloß als Ausschreitung einzelner Anhänger derselben.

In der Maßanalyse ist die Ionentheorie deshalb nicht brauchbar, weil schon die von ihr gegebene Theorie der Indikatoren, wie ich weiter unten deutlich zeigen werde, nicht eindeutig ist, also der Stolz, mit welchem diese vorgebracht wurde, ganz überflüssig und unberechtigt ist. Und was die Brauchbarkeit in der Gewichtsanalyse betrifft, so genügt es fürs erste, Meineke zu zitieren, welcher schreibt: „Im speciellen Theile hätte von der Ionentheorie nur ein sehr beschränkter Gebrauch gemacht werden können. Geru will ich zugeben, daß eine Anzahl von Reactionen eine einfache Erklärung durch die Vorstellung finden, daß es Ionen sind, welche in Wechselwirkung treten . . . In den weitaus meisten Fällen fehlt aber der experimentelle Nachweis über den Umfang der Dissociation der Verbindungen, welche, nach der älteren Auffassung, an der Reaction theilnehmen, und an Stelle concreter Zahlen und Verhältnisse würde immer wieder ein allgemeiner, durch seine Wiederholung schematisch wirkender Hinweis auf die

Theorie treten müssen.“ (De Koninck-Meineke, Lehrb. d. chem. Analyse pag. XI/XII.) Deshalb kann auch ein solcher spezieller, praktischer Teil für die quantitative Analyse nicht geschrieben werden, das sieht man aus Ostwalds Werk, wo derselbe äußerst klein zusammengeschumpft ist; derartig, daß einem Analytiker, wenn er nur dieses Hilfsmittel hätte, nicht damit gedient wäre. Das, was eben noch weiter nötig ist, hat aber mit der Ionentheorie nichts zu tun und diese kann gar nicht darauf angewendet werden; wäre dem anders, so hätten wir schon längst derartige Werke mehr als genug; aber der Theoretiker kann sie nicht schreiben, weil ihm meistens die Erfahrungen fehlen, und der Praktiker schreibt sie nicht, weil er meistens von der Theorie nicht viel versteht und überdies sieht, daß es keinen Zweck hätte. Ich will, weil damit zusammenhängend, De Koninck zitieren (pag. XX/XXI): „Hüten muß man sich jedoch vor Verfahren, welche man sich durch Deduction eronnen hat¹⁾; denn Reactionen, welche in ihrer Anwendung auf reine, von anderen geschiedene Stoffe genau sind, sind das häufig nicht mehr, wenn Stoffgemische vorliegen. So wird zum Beispiel Zinkoxyd nicht im geringsten verändert, wenn man es für sich in einem Wasserstoffstrom erhitzt; dagegen wird es theilweise reducirt, wenn es mit Nickeloxyd gemischt ist.“ Daran anschließend wird dann noch das lehrreiche Beispiel jener Trennungsmethode von Rose für Baryum und Strontium mittelst Ammonkarbonat angeführt, welche man lange Zeit für verläßlich und genau hielt, die jedoch, wie Fresenius experimentell gezeigt hat, diese zwei Bezeichnungen keineswegs verdient. Von den Tatsachen ausgehend, daß Baryumsulfat durch gelöstes Ammonkarbonat nicht angegriffen wird, Strontiumsulfat aber durch Ammonkarbonatlösung in Strontiumkarbonat umgewandelt wird, zog man die „einfache“ Schlußfolgerung, daß man ein Gemisch von Baryum- und Strontiumsulfat durch Behandlung mit Ammonkarbonatlösung leicht trennen können, weil dabei Baryumsulfat, welches in verdünnten Säuren praktisch unlöslich ist, unverändert bleibe, das ganze Strontiumsulfat aber in Karbonat übergeführt werde, welches zum Beispiel in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist. Fresenius hat nun gefunden, daß das nicht richtig ist, sondern daß einerseits auch vom Baryumsulfat mehr oder weniger im Karbonat übergeführt wird, während andererseits ein Teil Strontiumsulfat auch unverändert bleibt, so daß man arge Fehler begehen kann, die manchmal durch Compensation nur nicht ersichtlich werden; welche Compensation meistens aber nicht genügend weitgehend eintritt, denn sonst wäre ja die Methode praktisch ganz brauchbar.

Gerade diese wichtigsten Erfahrungen, welche die empirische Forschungsweise gezeitigt hat, und deren Folgerungen zu einer gründlichen Warnung vor dem Spekulieren, zu Vorsicht und Mißtrauen gegenüber einer rationalistisch-deduktiven Forschungsweise geführt haben, soweit es sich um Naturwissenschaft, Beobachtung und Erfah-

¹⁾ Damit ist das gemeint, was die Ionenlehre „Kombination aus den Eigenschaften der einzelnen Ionen“ nennt und womit sie Giltiges über das Verhalten von Gemischen im voraus erschließen zu können glaubt. O. H.

rung handelt, beachtet die Ionentheorie nicht, und fällt damit in eine Scholastik zurück, über deren endliche Beseitigung aus den Erfahrungswissenschaften noch vor wenigen Jahren alles frohlockt hat. Ist auch ohne weiteres zuzugeben, daß in der Analyse das denkende Überlegen — sofern es sich um ein Gegenwärtighalten und Vergleichen von Erfahrungsergebnissen handelt — besonders auch bei Zusammenstellung und Ausarbeitung von „Analysengängen“ für spezielle Fälle, eine große Rolle spielt, die nicht ausgeschaltet werden kann und auch ihr gutes Recht hat, so muß doch auch bemerkt werden, daß hierbei ein gewisses anorganisch-analytisches Gefühl, so wenig es sich auch rechtfertigen läßt, einfach unentbehrlich ist, das instinktiv die nicht immer klar bewußten Erfahrungen gegenwärtig hält und den Schlußfolgerungen gegenüber zur Vorsicht rät in Fällen, welche einer experimentellen Untersuchung oder Nachprüfung bedürftig sind. Es ist ja sichergestellt, daß in sehr vielen Fällen die Eigenschaften von Substanzen durch bloße Mischung nicht beeinflußt werden — und in solchen Fällen wäre ein kombinationsmäßiges Schließen über das Verhalten nach dem Mischen zu gestatten — aber auch, daß in anderen Fällen eine gründliche Änderung einiger oder mehrerer Eigenschaften eintritt; wo dies der Fall ist und wo nicht, darüber läßt sich derzeit auch nicht annähernd eine allgemeinere Formel finden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß ein solcher Einfluß viel öfter vorhanden ist, als man bisher annahm; daß er in vielen Fällen praktisch nur nicht ins Gewicht fällt. Als Beispiel hierzu aus der Gesteinsanalyse seien die Resultate Hillebrands erwähnt, welcher fand, daß Titansäure nicht nur beim Kochen mit Ätznatron, sondern auch bei der Ätznatronschmelze praktisch nicht unlöslich ist und daß im letzteren Falle zirka 7% Titansäure gelöst werden; ist jedoch gleichzeitig eine größere Menge Eisenoxyd (mit oder ohne Tonerde) vorhanden, so geht praktisch kein Titan in Lösung. Auch hier wieder durch eine bloße Beimengung ein geändertes Verhalten und ein Einfluß, der nicht von „Nebenreaktionen“ im gewöhnlichen Sinne herrührt. Aber auch die Tatsache, daß es Nebenreaktionen im gewöhnlichen Sinn gibt, genügt schon, um die Brauchbarkeit des deduktiven Verfahrens ins Wanken zu bringen; sonst wäre man ja nicht gezwungen, bei jeder einzelnen Reaktion Listen derjenigen Substanzen aufzustellen, welche erfahrungsgemäß auf die Reaktion und ihren Verlauf, respektive das quantitative Resultat von Einfluß sind, und derjenigen, bei welchen das nicht der Fall ist, was ja besonders auch in der Titrieranalyse von größter Wichtigkeit ist. So hat eben jedes Gebiet der Chemie seine eigenen Anforderungen, die sich nicht summa summarum durch eine einzige Theorie erschöpfen lassen. Ein Gemeinsames haben jedoch alle diese Zweiggebiete: sie beruhen durchweg auf Beobachtung und Erfahrung, ihre Grundlagen sind Tatsachen.

Ostwalds Buch verrät schon im Titel den Irrtum; um die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie handelt es sich angeblich, der Inhalt aber dreht sich größtenteils um Hypothesen, besonders die Ionentheorie, und demgegenüber muß man nachdrücklichst darauf hinweisen, daß diese nicht die Grundlagen der analytischen Chemie sind, sondern luftige Ausläufer der allgemeinen und theoretischen Chemie;

daß vielmehr reine Tatsachen die Grundlage der chemischen Analytik bilden; darauf beruht ihr Stolz und ihre Sicherheit und nur soweit sie es mit Tatsachen zu tun hat, ist sie wissenschaftlich und verläßlich. Aber auch angenommen, daß all die in Frage stehenden Hypothesen richtig seien, so wären und blieben immer Tatsachen die Grundlage dazu, sowohl als historischer Ausgangspunkt wie auch als wissenschaftliche Begründung; außer es wären diese Hypothesen rein aus der Luft gegriffen, in welchem Falle sie überhaupt nicht ernstlich zu beachten wären. Der angeführte Titel des Ostwald'schen Werkes ist aber nur die Folge der in dem ganzen Buch eingehaltenen Darstellungsart, die ebenso verfehlt ist und aus derselben Wurzel entspringt: es wird nämlich immer so getan, als wären die Tatsachen nichts anderes als aus Theorien abgeleitete Schlußfolgerungen, fast nie wird von den Tatsachen ausgegangen, sondern umgekehrt von den Theorien, die aber doch, falls sie überhaupt Berechtigung haben, nur auf Grund von Tatsachen aufgestellt werden konnten. In Wirklichkeit liegt ein Versuch vor uns, der sich zu zeigen bemüht, daß die Folgerungen aus der Ionentheorie mit den Tatsachen übereinstimmen (was oft gar nicht der Fall ist), während die ganze Darstellungsart sich stellt, als wüßte sie nichts von den Tatsachen und als wäre das letzte wissenschaftliche Kriterium der Vergleich mit der Folgerung aus der Ionentheorie; und dabei wird, trotz der verkehrten Darstellung, zwischen den Zeilen auf das Erfahrungsresultat geschielt, um nur ja mit diesem nicht in Konflikt zu kommen und dadurch die Verdrehung kenntlich zu machen, sondern die Theorie als unfehlbar verläßlich hinzustellen.

Die ganze Art und Weise beruht auf doppelten und dreifachen Umkehrungen; weder die Theorie ist rein, weil durch Verwendung von Erfahrungsresultaten gefunden, welche dann wieder als verachtenswert hingestellt werden, noch auch das Praktische, weil dieses quasi bloß als eine Konsequenz aus der Theorie dargestellt wird, die nicht nötig hätte, an der Erfahrung geprüft zu werden. So kommt also jeder Teil zu kurz und das Ganze ist ein Wirrwarr, in dem sich kein Mensch auskennen kann, der das Gebiet nicht selbst schon genau kennt; am allerwenigsten der Laie, für welchen das Buch als „elementare“ Darstellung bestimmt zu sein scheint und der dadurch leider eine ganz falsche Vorstellung von der Sache bekommen muß; so daß, wenn ihm diese Verkehrtheiten auffallen und er nicht selbst schon in praktisch-wissenschaftlichen Arbeiten und besonders im Lesen von theoretischen Abhandlungen sehr versiert und gewitzigt ist, er Verachtung der analytischen Chemie gegenüber empfinden müßte, welche diese gar nicht verdient. Das Ganze ist, kurz gesagt, Hegelscher Rationalismus, angewendet bei der Tatsachenerforschung, in Verbindung mit dem Bemühen, in der Theorie wieder praktische Rücksichten gelten zu lassen. So sind nicht nur zwei entgegengesetzte und gänzlich verkehrte Methoden zusammengekoppelt, sondern es sind auch beide Verstellung; und es ist hochmerkwürdig, zu sehen, daß gerade diejenigen, welche in ihrer „Naturphilosophie“ einem radikalen Empirismus huldigen, in der Praxis des wissenschaftlichen Theoretisierens einem ganz ungeheuerlichen Rationalismus verfallen, der durch seine Ausschweifungen fortwährend Theorie und Praxis, Denken und

Erfahrung verwechselt und durcheinandermengt, anstatt reinliche Scheidung vorzunehmen. Ich will weder die Praxis noch auch die Theorie einseitig verteidigen, aber alles wo es hingehört; man soll nicht in der Praxis herumtheoretisieren und Tatsachen aus dem Denken ableiten wollen, aber auch nicht in der Theorie praktische Rücksichten gelten lassen, um nicht schließlich, wie es dem in Frage stehenden Werk passiert ist, gezwungen zu sein, die Erfahrungserkenntnisse verschönt einschmuggeln zu müssen.

Es handelt sich mir hier weniger um die Bekämpfung der Ionen-theorie überhaupt — obwohl sich aus dieser Arbeit zeigt, daß gewichtige Gründe gegen sie sprechen — als vor allem um ihre Verallgemeinerungen auf einem Gebiete, wo sie bestenfalls nur teilweise hingehört.

Um alle meine Behauptungen zu rechtfertigen, müßte ich das ganze Buch Ostwalds Seite für Seite durchgehen, werde mich jedoch begnügen, einzelne besonders typische Beispiele herauszugreifen und zu beleuchten; liest man dann das Buch noch einmal, so werden einem die Verwechslungen und Unklarheiten auf Schritt und Tritt auffallen. Auch ich war, wie so viele andere, von der Ionen-theorie anfangs, nachdem einige meiner ersten Einwände durch billige Redensarten hinwegklärt worden waren, entzückt; als ich aber anfang, mir beim praktischen Arbeiten von jeder Operation, jedem Vorgang und Verhalten vom Standpunkt dieser Theorie aus Rechenschaft zu geben, kam eine große Zahl von Zweifeln, die durch größere Werke darüber meistens nicht behoben wurden; und ich begann diese Theorie selbst zu untersuchen, wobei sich herausstellte, daß die „Erklärungen“, welche sie Einwänden gegenüber gibt, gar nicht von Tatsachen ausgehen, sondern aus dieser Theorie selbst wieder gefolgert wurden, also unter der Annahme, daß sie richtig sei, was eine Zirkelbewegung ist.

Ich will nur noch bemerken, daß es mir nicht darum zu tun war, ein so berühmtes Werk in wichtigsten Punkten zu mißverstehen, denn damit wäre sachlich gar nichts getan, und füge bei, daß ich mich im Folgenden auf die Seitenzahlen der 4. Auflage von Ostwalds Buch „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ beziehe.

Auf pag. 50 lesen wir über den Angelpunkt der Ionenlehre, soweit es sich um deren Anwendung auf die analytische Chemie handelt, Folgendes:

„In wässerigen Lösungen der Elektrolyte sind im allgemeinen die Ionen zum Teil verbunden, zum Teil bestehen sie unverbunden nebeneinander. Bei den Neutralsalzen ist der unverbundene Teil bei weitem der größere, und zwar wird er um so beträchtlicher, je verdünnter die Lösung ist. Infolgedessen sind die Eigenschaften verdünnter Salzlösungen nicht sowohl durch die Eigenschaften des gelösten Salzes als solchen bedingt, sondern vielmehr durch die Eigenschaften der aus dem Salz entstandenen Ionen. Durch diesen Satz erlangt die analytische Chemie der salzartigen Stoffe alsbald eine ungeheure Vereinfachung: es sind nicht die analytischen Eigenschaften sämtlicher Salze, sondern nur die ihrer Ionen festzustellen. Nimmt man an, daß je 50 Anionen und Kationen gegeben sind, so würden diese miteinander

2500 Salze bilden können, und es müßte, falls die Salze individuelle Reaktionen besäßen, das Verhalten von 2500 Stoffen einzeln ermittelt werden. Da aber die Eigenschaften der gelösten Salze einfach die Summe der Eigenschaften ihrer Ionen sind, so folgt, daß die Kenntnis von $50 + 50 = 100$ Fällen genügt, um sämtliche 2500 möglichen Fälle zu beherrschen. Tatsächlich hat die analytische Chemie von dieser Vereinfachung längst Gebrauch gemacht; man weiß beispielsweise längst, daß die Reaktionen der Kupfersalze in bezug auf Kupfer die gleichen sind, ob man das Sulfat, Nitrat oder sonst ein beliebiges Kupfersalz untersucht. Die wissenschaftliche Formulierung dieses Verhältnisses und seiner Ursache ist aber der Dissoziationstheorie vorbehalten geblieben.“

Von dieser Vereinfachung hat man erstens nicht schon längst Gebrauch gemacht; in praxi der Forschung nicht, denn man hat möglichst alle Fälle und Kombinationen detailliert empirisch durchforscht; erst dadurch fand man, daß es sich in den meisten Fällen so verhält, und dadurch erhielt man erst das Recht zu solcher Vereinfachung. Und wäre das auch noch nicht geschehen, und wären die Eigenschaften auch deduktiv ableitbar, so müßte die empirische Untersuchung trotzdem nachgeholt werden, wenn man die praktische Verwendbarkeit und Verlässlichkeit feststellen will; dann ist aber die Theorie überflüssig. Das bricht einer Theorie, die sich aufs Deduzieren verlegt bei Problemen, welche empirisch entscheidbar sind, das Genick. Das angeführte Beispiel vom Kupfer konnte ja auch nur auf Grund empirischer Beobachtungen und Erfahrungsergebnisse herbeigezogen werden! Diese Erfahrungsergebnisse zeigen aber auch, was diese Theorie immer wieder übersieht, daß solche Behauptungen nur „im allgemeinen“ richtig sind, keineswegs aber Allgemeingiltigkeit im strengen Sinn, in welchem sie von der Ionentheorie vorgebracht werden, beanspruchen dürfen. Fast jedes in Lösung befindliche und nach der älteren Auffassung gebundene Element und Radikal (Ion) hat mindestens eine solche gesetzmäßige Ausnahme qualitativ abweichenden Verhaltens. Zum Beispiel wird das Eisen der Ferrisalzlösungen im allgemeinen durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt, nicht aber aus Ferritartrat- (weinsaures Eisenoxyd), Ferrizitrat- (zitronensaures Eisenoxyd) und noch einigen anderen seiner Salzlösungen; ebensowenig tritt diese Fällung ein, wenn man diejenigen Ferri- (Eisenoxyd-) Salzlösungen, aus welchen das Eisen sonst durch Ammoniak gefällt werden kann, mit Weinsäure, resp. Zitronensäure etc. versetzt; was darauf hindeutet, daß dies im letzteren Fall auf dieselbe Ursache wie im ersten zurückzuführen ist, nämlich die Entstehung von weinsaurem (zitronensaurem) Eisenoxyd, resp. nach der ionentheoretischen Auffassung auf die Bildung derselben komplexen Ionen wie diejenigen, welche beim Lösen von weinsaurem (zitronensaurem) Eisenoxyd in Wasser entstehen. Die Fällbarkeit des Eisens aus seinen alkalischen Salzlösungen durch Schwefelammonium als Sulfür wird jedoch durch Weinsäure nicht verhindert. Aluminium aber, welches durch Ammoniak ebenso wie durch Schwefelammonium aus seinen Salzlösungen gewöhnlich als Hydroxyd gefällt wird, wird bei Gegenwart von Weinsäure weder durch ersteres noch auch durch das zweite

Reagens gefällt; seine Fällung als Phosphat wird aber durch Weinsäure nicht verhindert. Und während die Fällung des Eisens aus ammoniakalischen, mit Weinsäure versetzten Eisenoxydsalzlösungen durch Ferrocyankalium nicht gelingt, geht die des Mangans unter denselben Umständen ebenso vor sich wie aus einer reinen Manganosalzlösung. Und ähnlich auch gerade beim Kupfer, welches aus seinen Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff als Sulfür ausfällt, nicht aber, wenn sich in diesen Lösungen Cyankalium befindet. Solche Beispiele, von welchen eine Menge angeführt werden könnte und die jedem tüchtigen Analytiker bekannt sind, beweisen klar, daß es nicht richtig ist, wenn die Ionentheorie behauptet, daß es bei Reaktionen auf Kationen gleichgiltig sei, welche Anionen vorhanden seien, denn nicht einmal qualitativ sind da die Reaktionen immer gleich, auch dann nicht, wenn keine „störenden Nebenreaktionen“ im gewöhnlichen Sinne vor sich gehen. Bei quantitativen Bestimmungen von Kationen (resp. Anionen) ist es aber noch viel weniger gleichgiltig welche Anionen (resp. Kationen) vorhanden sind, sondern hier spielen diese Verschiedenheiten noch viel öfter eine große Rolle als in der qualitativen Analyse; ist es ja doch die Aufgabe der allgemeinen quantitativen Analyse, experimentell diejenigen Bedingungen zu ermitteln, welche bei den einzelnen Bestimmungen und Trennungen das günstigste Resultat herbeiführen; dazu gehört es eben auch, diejenigen Substanzen zu ermitteln, welche schädlich wirken, diejenigen, welche am günstigsten und welche praktisch ohne Einfluß sind. Gerade auf diesem abweichenden Verhalten beruht also das Wesen der quantitativen und auch qualitativen Analyse! Von den demgemäß unzählig vielen hierhergehörigen Fällen möchte ich einige wenige anführen, die jedem Analytiker bekannt sind: so muß man die Schwefelsäure (das Sulfat-Ion) aus schwach salzsaurer, nicht aber aus salpeter- oder gar schwefelsaurer Lösung fällen, und zwar durch Baryumchlorid, nicht aber durch Baryumnitrat oder ein anderes lösliches Baryumsalz, was nach der Ionentheorie alles gleichgiltig wäre; so fällt man Silber als Chlorid aus salpetersaurer Lösung etc. Die Bedingungen, welche zu den besten Resultaten führen, sind sehr mannigfaltig, aber in jedem Einzelfall eng umgrenzt und die Auswahl der Reagenzien ist nicht so leicht und gleichgiltig, wie die Ionentheorie meint, sondern das Ideal und Ziel der allgemeinen chemischen Analytik ist: für jeden analytischen Einzelfall an Kombinationen diejenigen ganz bestimmten Bedingungen herauszufinden, welche, wenn man nicht Einbuße an der Güte des Resultates erleiden will, kein Abweichen dulden, sondern genau eingehalten werden müssen und keine freie Wahl mehr übrig lassen. Die Ionentheoretiker scheinen wie geflissentlich zu übersehen, daß es nicht nur darauf ankommt, als welche Verbindung man den zu bestimmenden Bestandteil am besten abscheidet, sondern auch durch welches Reagens von den hier-nach noch zur Auswahl freien mit gleichem Kation (resp. Anion), und aus welcher Lösung. Damit ist erwiesen, daß sich die Ionentheorie nicht nur in einzelnen Fällen, sondern prinzipiell auf einem Holzweg befindet, weil die Umstände, welche diese Theorie für gleichgiltig hält, immer von Bedeutung sind, so daß man nicht kombinations-

mäßig aus wenigen Einzelfällen alles andere erschließen und vorhersehen kann; sondern das Ideal muß im Gegenteil sein und ist es auch seitens der Analytiker: jeden Einzelfall, alle Kombinationen und Ausnahmen erfahrungsgemäß zu kennen, was eben nur durch empirische Forschung annähernd erreicht werden kann. Es ist aber mit Obigem auch bündig gezeigt, daß es „individuelle“ Reaktionen und Eigenschaften der „Ionen-Kombinationen“ (gelösten Salze und Verbindungen) gibt¹⁾, und daß es in der analytischen Chemie gerade auf diese individuellen Reaktionen ankommt, und zwar dort wo sie vorhanden sind sogar hauptsächlich; was alles von der Ionentheorie teils verschwiegen, teils geleugnet wird. Und es genügt nicht nur nicht, die Eigenschaften nur der einfachen, zusammengesetzten und komplexen Ionen einzeln festzustellen, sondern es genügt auch noch nicht, die Eigenschaften sämtlicher Salze einzeln festzustellen; vielmehr müssen auch die Eigenschaften sämtlicher möglichen Salzkombinationen und Kombinationen aller analytisch wichtigen Verbindungen überhaupt einzeln direkt erfahrungsgemäß festgestellt werden. Jeder erfahrene Analytiker weiß, daß all diese Unterschiede, welche die Ionentheorie für unwesentlich erklärt, fast nie bedeutungslos sind und daß es nicht wahr ist, daß man mit der Kenntnis so weniger Fälle, wie Ostwald meint, ausreicht; und das darf nicht zugunsten dieser Theorie verschwiegen werden, da man gerade von einem physikalischen Chemiker erwarten sollte, daß er derlei weiß. Soweit die oben erwähnte Vereinfachung berechtigt ist, wurde sie in der Darstellung auch von der älteren Schule durchgeführt, aber eben nur soweit als sie berechtigt war. Die Ausnahmen wurden sorgfältig verzeichnet, weil sie von größter Wichtigkeit sind, und es wurde nicht voreilig oder falsch verallgemeinert, was neben dem Verschweigen und Leugnen von Fällen, die ihr nicht in den Kram passen, eine Hauptmethode der physikalischen Chemie bei deren Anwendung auf die Analytik ist; wodurch nur erreicht wird, daß die Praxis zu Irrtümern geführt wird, wenn sie sich auf solche Theorie verläßt.

In der analytischen Chemie hat man also auch die Eigenschaften und das chemische Verhalten der einzelnen „Ionen-Kombinationen“ zu kennen; mit einer Deduktion aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten-Ionen kommt man sehr oft zu Irrtümern, nicht aber, wie Ostwald glaubt, zur Wahrheit. Ist ja doch in der quantitativen und besonders auch der Gewichtsanalyse schon eine viel weniger deduktive Auffassung und Methodik als die, welche die Ionentheorie befürwortet, verwerflich, weil nur in manchen Fällen zu richtigem Resultat führend, also nicht verlässlich; man denke nur an die angeführten Beispiele vom Zinkoxyd und Nickeloxyd und der Rose'schen Trennungsmethode. Also gerade nur die „mühselige Empirie“, welche Nernst in seiner „Theoretischen Chemie“ so verächtlich beurteilt, führt hier zum Ziel und die ganze ionentheoretische Auffassung

¹⁾ Zum Beispiel der Fall vom weinsauren Eisenoxyd, das gegenüber Schwefelammonium sich ebenso verhält wie die große Mehrzahl der übrigen Eisenoxydsalze, nicht aber gegen Ammoniak, worin es wieder mit einigen anderen, zum Beispiel dem zitronen- und äpfelsauren Eisenoxyd übereinstimmt.

ist in der analytischen Chemie im Prinzip verfehlt, nicht aber, wie Ostwald meint, deren „wesentlicher Fortschritt“.

Ausnahmefälle, wie die obigen vom Kupfer und Eisen, sucht die Ionentheorie durch Annahme der Bildung „komplexer Ionen“ zu erklären und demgegenüber muß betont werden, daß diese Annahme ja besonders durch solche Fälle erst hervorgetrieben wurde, daß sie also eine Ausflucht ist, nicht aber eine Erklärung; daß, um diese „Ergänzung“ anbringen zu können, Erfahrung und Beobachtung notwendig war (wenn auch von anderer Seite betrieben), so daß der Kern der Ionentheorie damit nicht gerettet werden kann; um so weniger, als die Annahme komplexer Ionen-Ausnahmefälle, welche ein bestimmter Chemiker noch nicht aus Erfahrung weiß, demselben auch nicht vorhersehen läßt, weil er dazu schon wissen müßte, in welchen Fällen solche Bildung eintritt und welches Komplex-Ion dabei entstehe; dies läßt sich aber aus der Ionentheorie nicht ableiten. Hierzu schreibt Ostwald im Anschluß an das oben Zitierte weiter: „Erklärt auf diese Weise die Dissoziationstheorie die große Einfachheit¹⁾ des analytischen Schemas, so erklärt sie auch andererseits die Verwicklungen, welche erfahrungsmäßig in einzelnen²⁾ Fällen auftreten.“ Das Wort „erfahrungsmäßig“ verrät schon, daß hier auf einmal, weil es gar nicht mehr anders geht, zugegeben wird, daß vieles gefunden wurde, das nicht aus der Ionentheorie abgeleitet wurde. Hinterher, nachdem die Verwicklungen schon festgestellt wurden, kann man leicht „erklären“; es handelt sich aber darum, ob die Ionentheorie, wie sie von sich selbst versichert, auch vor der Erfahrung die entsprechenden Tatsachen hätte durch Ableitung finden können; und das ist deshalb sehr unwahrscheinlich, weil sie uns bisher noch gar nichts an analytischen Methoden gelehrt hat, das erst nachher durch Erfahrung bestätigt worden wäre; sondern sie bringt meistens nur Behauptungen über Ursachen vor, welche empirisch gar nicht nachprüfbar sind. Damit hat sie zwar ein leichtes Spiel, muß es sich aber auch gefallen lassen, wenn man ihr vorhält, daß sie die Tatsachen nicht voraussehen könne. Ostwald führt wieder nur einige wenige Beispiele zu dem oben Zitierten an, gemischt mit ionentheoretischen Redensarten, und es wird wieder kein Hilfsmittel gegeben, um für alle Fälle gerüstet zu sein, was uns doch vorher versprochen wurde. Der Satz, welcher so aussieht, als wäre er ein Hilfsmittel für alle Fälle, soll gleich besprochen werden.

Hauptausflucht bei der Erklärung von abnormalen Reaktionen, welche durch gewöhnliche einfache und zusammengesetzte Ionen nicht erklärt werden können, ist die Annahme der Bildung komplexer Ionen. Daß dies ein sehr schwacher Punkt ist, weil die Ionentheorie damit annehmen müßte, daß von vielen Elementen und Radikalen Verbindungen existieren, welche sich in anderer Art spalten als die übrigen Verbindungen des betreffenden Elements oder Radikals, und daß man nicht vorhersehen kann, bei welchen Verbindungen und unter welchen Bedingungen dies der Fall ist

¹⁾ Die eben nur vorgetäuscht wird. O. H.

²⁾ Daß diese Fälle sehr zahlreich sind, habe ich schon ausgeführt.

und in welcher Weise, das habe ich schon weiter oben an den Beispielen des Einflusses der Weinsäure auf manche Reaktionen ausgeführt; und damit ist auch die angebliche Einheitlichkeit und Einfachheit als nicht vorhanden nachgewiesen. Gerade das eine Beispiel aus der anorganischen Chemie, welches Ostwald an dieser Stelle gibt, zeigt den Irrtum, an welchem auch die anderen leiden. Er schreibt im Anschluß an das obige: „Während die zahlreichen Metallchloride sämtlich die Reaktion des Chlors mit Silber geben, läßt diese sich mit anderen Chlorverbindungen, wie Kaliumchlorat, den Salzen der Chloressigsäuren, Chloroform usw. nicht erhalten. Den letzten Fall können wir alsbald erledigen: Chloroform ist kein Salz und kann deshalb keine Ionenreaktionen zeigen. Daß die genannten Salze aber keine Reaktion auf Chlor zeigen, obwohl sie Salze sind und Chlor enthalten, liegt daran, daß sie kein Chlorion enthalten. Die Ionen des Kaliumchlorats sind K und ClO_3 ; man erhält mit dem Salze die Reaktionen des Kaliumions und die des ClO_3 oder des Chlorations, und andere Reaktionen sind nicht zu erwarten. Jedesmal also, wo ein Stoff Bestandteil eines zusammengesetzteren Ions ist, verliert er seine gewöhnlichen Reaktionen, und es treten neue Reaktionen auf, welche dem vorhandenen zusammengesetzten Ion angehören.“ Im Falle des Kaliumchlorats wurde aber erst aus den erfahrungsgemäß erhaltenen Reaktionen festgestellt, daß hierbei keine Chlorreaktion erhalten wird und daß viele Reaktionen anders sind als bei den Chloriden; und bei gleichem Aussehen eines Niederschlages ist wieder Empirie, Analyse der Niederschläge, notwendig, um zu entscheiden, ob derselbe Niederschlag erhalten wurde wie bei Chloriden oder nicht. Daraus wurde ja erst geschlossen, daß kein Chlor-Ion vorhanden sei. „Erwarten“ kann man also ohne Erfahrungsergebnisse überhaupt nichts; weder das Eintreten einer bestimmten Reaktion, noch auch das einer geänderten oder gar keiner. Man weiß entweder schon aus der Erfahrung, welche Reaktionen eintreten und dann braucht man diese nicht erst überflüssigerweise und durch Zirkel in die Theorie umzusetzen und daraus wieder abzuleiten; oder man weiß es noch nicht; dann kann man aber auch noch nicht wissen, welche Ionen das betreffende Salz gibt, und deshalb auch die Reaktionen nicht vorhersehen.

Und ebenso wie demnach der vorletzte oben zitierte Satz Ostwalds eine Umdrehung ist, so ist es auch der letzte. Denn ob ein Stoff in einem bestimmten Fall Bestandteil eines zusammengesetzteren Ions (und welchen Ions) ist oder nicht, wird erst daraus geschlossen, ob er erfahrungsgemäß seine gewöhnlichen Reaktionen gibt oder nicht und welche Resultate die qualitative und quantitative Analyse der bei diesen Reaktionen erhaltenen Niederschläge gegeben hat. Hat man aber diese oder ähnliche notwendigen Erfahrungen, so hat man damit auch schon das, was man wissen wollte und worauf auch die Ionentheorie lossteuert, das analytische Verhalten, und braucht nicht erst Folgerungen darüber durchzuführen, welche Ionen als vorhanden anzunehmen sind, um hieraus die Erfahrung abzuleiten, denn man hat sie ja schon; und würde man sich noch einbilden, daß solche Ableitung ohne Erfahrung über diesen Fall erfolgt sei, so wäre dies nur eine Oberflächlichkeit, nicht aber Erkenntnis. Die zusammengesetzten und

besonders die „komplexen“ Ionen sind also etwas ganz anderes, als die Ionentheoretiker glauben, nämlich Komplexe von Zirkelschlüssen; so daß ihre Anwendung zur Erklärung der abnormalen Reaktionen keineswegs wissenschaftlich oder überhaupt eine Erklärung, sondern nur eine Ausrede ist.

Pag. 67/8. „13. Heterogenes Gleichgewicht. Das Verteilungsgesetz.

Ist das Gebilde, in welchem Gleichgewicht herrscht, durch physische Unstetigkeitsflächen in mehrere Teile getrennt, so gilt der Satz, daß in zwei angrenzenden Gebieten oder Phasen die Konzentrationen jedes Stoffes, der in beiden Gebieten vorkommt, in einem konstanten Verhältnis stehen. Bezeichnet man daher die Konzentration eines Stoffes A im ersten Gebiet mit α' , im zweiten Gebiet mit α'' , so gilt

$$\alpha' = k \alpha'',$$

wo k ein Koeffizient ist, welcher von der Natur der Stoffe und der Temperatur abhängt.

Solche Gleichungen sind für jeden vorhandenen Stoff aufzustellen. Hier gilt wiederum die Bemerkung, daß Ionen wie selbständige Stoffe zu behandeln sind; ebenso sind verschiedene Modifikationen eines Stoffes als verschiedene Stoffe zu betrachten.“

Darauf ist aber auch zu bemerken, daß, wenn solche Gleichungen für jeden vorhandenen Stoff aufzustellen sind, die obige Formel ja gar kein allgemeines Gesetz ist, aus dem man in seiner allgemeinen Form alles Spezielle ablesen könnte; dann ist es eben überflüssig, unbestimmt und vieldeutig. Lesen wir die Fortsetzung:

„Auch für dieses Gesetz gilt ähnliches, wie es beim vorigen bemerkt worden ist; es ist ein Grenzgesetz für verdünnte Lösungen oder Gase, während für konzentrierte Lösungen die Konzentrationsfunktion unbekannt ist.“

Es soll eben heißen: „ein Gesetz für unendlich verdünnte Lösungen“, für alle anderen gilt es nicht, und zwar werden die Abweichungen um so größer, je konzentrierter die Lösung ist; also gerade für diejenigen gilt es nicht, mit welchen man es praktisch zu tun hat, sondern nur für ideelle, eingebildete, gar nicht herstellbare, also metaphysische Lösungen; was ist das aber für eine „Natur“-Wissenschaft, welche Gesetze über bloße Vorstellungen aufstellt und dann dem empirischen Einzelfall ratlos gegenübersteht, wenn sie nicht Empirie betreibt? Aus dem letzten Satz Ostwalds und der Bemerkung über die Abhängigkeit von der Natur der Stoffe und der Temperatur muß man annehmen, daß k überhaupt variabel ist; da kann man aber dann nicht mehr von „Gesetzen“ reden, denn sonst könnte man mathematisch allgemein und daher nichtssagend gehaltene Gleichungen mit unbekanntem Koeffizienten und „Gesetze“ für je zwei und auch mehr beliebige Beziehungen auf ähnliche Art aufstellen, und dann hätte der Begriff „Gesetz“ seinen Sinn verloren; und es wäre damit auch gar nichts getan, weil gerade dasjenige, was zur Anwendung das Wichtigste ist, nämlich die „Konstante“, unbekannt ist und sogar nicht konstant. Aus solchen Fällen aber soll man eben nicht „Gesetze“

gewaltsam herausquetschen wollen, denn wo die Erfahrung zeigt, daß keine Konstanz innerhalb der größeren Gruppe, welche man ins Auge faßte, vorhanden ist, da ist auch für diese größere Gruppe keine Gesetzlichkeit vorhanden.

Auf pag. 75/6 lesen wir: „Besteht der Elektrolyt aus mehrwertigen Ionen in der Zusammensetzung $A_m B_n$, so nimmt das Löslichkeitsprodukt die Gestalt an

$$a^m b^n = \text{konst.}$$

Jedesmal, wenn in einer Flüssigkeit das Löslichkeitsprodukt eines festen Salzes überschritten ist, ist die Flüssigkeit in bezug auf das feste Salz übersättigt; jedesmal, wenn in der Flüssigkeit das Löslichkeitsprodukt noch nicht erreicht ist, wirkt diese lösend auf den festen Stoff. In diesen einfachen Sätzen steckt die ganze Theorie der Niederschläge, und alle Erscheinungen, sowohl die der Löslichkeitsverminderung, wie die der sogenannten abnormen Löslichkeitsvermehrung, finden durch sie ihre Erklärung und lassen sich gegebenenfalls voraussehen.

Was zunächst die Anwendung des Satzes auf die Vollständigkeit der Abscheidung eines gegebenen Stoffes anlangt, so ist zu beachten, daß die analytische Aufgabe stets darin besteht, ein bestimmtes Ion abzuschneiden. So wird der Niederschlag von Baryumsulfat entweder erzeugt, um das vorhandene Sulfation SO_4^{--} oder das Baryumion Ba^{++} zu bestimmen, und man bringt die Abscheidung im ersten Falle durch den Zusatz eines Baryumsalzes, im zweiten Falle durch den eines Sulfates hervor.“ Hierbei ist es aber, wie jedem Analytiker bekannt ist, nicht, wie die Ionentheorie behauptet, gleichgültig, welches Baryumsalz man im ersten Fall nimmt, resp. welches Sulfat im zweiten Fall; und die Ionentheorie könnte auch gar nicht aus Eigenem feststellen, welches Baryumsalz, resp. welches Sulfat ein schlechtes Resultat bewirkt und welches am besten ist; daß man im ersten Fall Baryumchlorid, im zweiten Fall verdünnte Schwefelsäure, nicht aber ein Alkali- oder anderes Sulfat zu nehmen hat, was eben Resultate systematisch angestellter Versuche sind. Ostwald schreibt weiter: „Denken wir uns, es handle sich um den ersten Fall. Setzen wir genau die dem SO_4^{--} äquivalente Menge Baryumsalz hinzu, so bleibt etwas SO_4^{--} gelöst, nämlich so viel, daß die Menge mit dem gleichfalls noch vorhandenen Ion Ba^{++} das Löslichkeitsprodukt des Baryumsulfats ergibt. Setzen wir nun noch etwas Baryumsalz hinzu, so wird der entsprechende Faktor des Produkts vermehrt, der andere muß daher kleiner werden, und es schlägt sich noch etwas Baryumsulfat nieder. Durch weitere Vermehrung des Baryumsalzes wird eine weitere Wirkung in demselben Sinne hervorgebracht, doch kann die Menge des Sulfations nie gleich Null werden, da man die Konzentration des Baryumions nie unendlich machen kann.

Daraus ergibt sich die Bedeutung der altbekannten Regel, die Fällung stets mit einem Überschuß des Fällungsmittels zu bewirken.“

Gerade dieses Beispiel paßt aber nicht hierher, denn gerade bei der Fällung von SO_4^{--} mit Chlorbaryum muß, wie jedem erfahrenen

Analytiker bekannt ist, wohl ein Überschuß vorhanden sein, aber so klein als möglich, nicht wie die Ionentheorie glaubt, so groß als möglich, weil je größer der Überschuß, desto mehr Chlorbaryum „mitgerissen“ wird. Die altbekannten Regeln gelten freilich, aber nur so wie sie sich ausgeben, in den meisten Fällen, die man mit den Ausnahmen detailliert kennen und wissen muß; nicht aber, wie es die Ionentheorie immer herausbringen will, die sie bloß drapiert, frisch appreciiert und dann als gesetzmäßig ausgibt und so tut, als wäre es ihr eigenes Werk. Damit zeigt sich auch, daß es nicht richtig ist, daß sich mit der Ionentheorie „alle Erscheinungen“ „gegebenenfalls voraussehen“ lassen, sonst hätte nicht hier gerade das unpassendste Beispiel gewählt werden können.

Man könnte mir sagen, ich solle nicht das Kind mit dem Bad ausschütten; man dürfe nicht Irrtümer und übereifrige Verallgemeinerungen einer Lehre von seiten einzelner ihrer Vertreter — und wären es auch deren bedeutendste — mit der Lehre selbst verwechseln. Das ist richtig; wenn aber die Betreffenden gerade auf diese ihre eigenen Verallgemeinerungen den Hauptwert legen und das erst als die Vollendung der Lehre ausgeben, und von den übrigen noch behauptet wird, erstere hätten die Sache klassisch dargestellt (wie es über Ostwalds Werk heißt), und alle Anhänger mit diesen Vertretern in der Bezeichnung des Hauptpunktes der ganzen Lehre übereinstimmen: dann hat man wohl das Recht zu sagen, man habe die Sache widerlegt und nicht bloß Einzelirrtümer, wenn, wie sich hier herausstellt, der Angelpunkt — die Behauptung, daß es bloß auf die bei der Reaktion wichtigsten Einzel-Ionen ankomme — falsch und prinzipiell verkehrt ist.

Pag. 79. „22. Auflösung der Niederschläge.“

Die Sätze vom Löslichkeitsprodukt gestatten uns, auch über die Frage, durch welche Ursachen Niederschläge wieder löslich werden, vollständige Auskunft zu erhalten. Wir werden erwarten, daß alle Ursachen, welche einen der Bestandteile des Niederschlages in der Lösung (nämlich eines der Ionen, oder auch den nicht dissoziierten Teil) vermindern oder zum Verschwinden bringen, die Löslichkeit des Niederschlages vermehren müssen. Und zwar wird auf Zusatz eines derartigen Stoffes so viel vom Niederschlag in Lösung gehen, bis sich der bestimmte Wert des Produktes wiederhergestellt hat.“

Solche Umwege! Womit erst recht nichts getan ist, die Praxis nicht erleichtert und vereinfacht wurde und der Theorie auch nicht geholfen ist, weil die Frage nach der Ursache eines speziellen tatsächlichen Verhaltens, warum es so sei und gerade so wie es ist, nicht beantwortet, sondern nur um eine Frage weiter hinausgeschoben wird, und zwar in einer Weise, wodurch die Erkenntnis nicht auch nur um einen Schritt weitergebracht wurde, weil der prinzipiellen Frage ausgewichen wurde. Auf die Frage, warum ein bestimmter Niederschlag löslich sei, wird gesagt: weil die Menge eines gelösten Bestandteiles des Niederschlages vermindert wurde; das mag ja richtig sein und die zeitlich nächstliegende Ursache treffen, aber es erklärt nichts, weil man nun wieder fragen kann (und in der Theorie auch fragen muß), warum denn durch den Zusatz des bestimmten, in diesem Fall

eben lösend wirkenden Stoffes die Menge des betreffenden Bestandteiles vermindert werde; darauf wird auf das „Gesetz“ hingewiesen, wobei aber wieder die Frage offen bleibt, warum sich die Sache so verhält, wie das Gesetz es angibt. Mit der Warum-Frage kommt man ins Unendliche, deshalb soll man gar nicht anfangen damit, sondern die erste entsprechende Frage korrigieren in diejenige, woher man denn wisse, daß es so sei; worauf der Hinweis auf die Erfahrung und Tatsachen zu erfolgen hat.

Auf pag. 117/18 lesen wir: „Wiewohl die verschiedenen Säuren und Basen in sehr verschiedenem Maß in ihre Ionen dissoziiert sind, erhält man doch beim Vergleich äquivalenter Lösungen unabhängig hiervon die gleichen Ergebnisse. So verbraucht beispielsweise eine Lösung von 36·46 g oder einem Äquivalent Chlorwasserstoff ebensoviel von einer gegebenen Barytlösung, wie eine verdünnte Essigsäure, in welcher 60·04 g oder ein Äquivalent dieses Stoffes vorhanden ist. Da früher (pag. 55) mitgeteilt worden war, daß die Essigsäure zu weniger als 10% dissoziiert ist, so sollte man erwarten, daß für die Neutralisation ihres Wasserstoffions weniger als ein Zehntel des Barytwassers genügen sollte. Man braucht aber gleich viel Baryt, und daraus folgt, daß durch die Titration mit Baryt oder einer ähnlichen basischen Flüssigkeit nicht das freie Wasserstoffion allein angezeigt wird, sondern alles Wasserstoffion, welches aus der vorhandenen Säure frei werden kann, wenn diese vollständig in ihre Ionen zerfällt. Die Ursache hiervon liegt in der Massenwirkung . . .“

„So sollte man erwarten, daß . . . ein Zehntel . . . genügen sollte“; keine Spur, das soll man eben nicht erwarten; das tut nur jemand, der über der Theorie die Praxis und Erfahrung schon fast vollständig vergessen hat, denn unter „äquivalenten Mengen“ versteht man bei Säuren und Basen eben solche, welche erfahrungsgemäß einander neutralisieren; das ist doch schon lange Grundlage aller Chemie gewesen! Dieses „sollte“, wo es sich darum handelt, Tatsachen zu erforschen! Will man denn diesen Moralvorschriften geben und eine Ethik in die Naturwissenschaft einführen, damit sich die Elemente danach richten „sollen“? Dann wieder das „muß“, als hätte man die Macht, ihnen zu befehlen und sie zur Folgsamkeit zu zwingen, während man sich umgekehrt nach ihrem Verhalten richten muß; das drehen diese Theoretiker aber um und sagen, der Naturforscher habe die Macht, die Elemente und Verbindungen zu beherrschen, während er ja bloß die Bedingungen herstellen kann, von welchen er schon aus Erfahrung weiß, daß unter diesen Umständen die betreffenden sich so verhalten; ob gern oder ungern, das können wir ja nicht wissen. Man sollte vielmehr erwarten, daß ein berühmter Autor die Anfangsgründe des Gebietes kennt, über das er in der Absicht, es zu reformieren, schreibt; man sollte ferner erwarten, daß ein solches System von Forderungen, Korrekturen, Folgerungen und Unstimmigkeiten, mit allen möglichen Schlichen und Kniffen, um nur halbwegs wieder auf das Tatsächliche hinauszukommen, kurz die Ionentheorie, welche behauptet, alles verständlich zu machen und oft gerade zum Gegenteil der Tatsachen führt, dann wieder Hilfhypothesen aufstellt, um den Anschein von verstandesgemäßer Klarlegung zu erwecken und so

Hypothese auf Hypothese häuft, immer nur, weil es nicht stimmt und der Fehler im Kardinalpunkt immer weitergeschleppt wird: man sollte erwarten, daß eine solche „wissenschaftliche Theorie“ keinen Anhang findet. Leider wurde aber auch hier das Denken in seinen Erwartungen getäuscht.

Pag. 122. „3. Gegenwart von Kohlensäure.

Einige Schwierigkeiten bietet bei der Azidimetrie der Umstand, daß durch die Berührung mit der atmosphärischen Luft die in ihr vorhandene Kohlensäure die Möglichkeit hat, auf basische Flüssigkeiten einzuwirken und ihren Titre zu ändern. Solange es sich um die Messung schwacher Säuren handelt, ist diese Fehlerquelle streng auszuschließen; man muß in solchem Falle für einen vollständigen Abschluß der alkalischen Titrierflüssigkeit gegen die atmosphärische Kohlensäure sorgen (zum Beispiel durch Natronkalkröhren) und verwendet am besten Barytwasser, da dieses nicht kohlenensäurehaltig werden kann und zudem das Glas der Flaschen sehr viel weniger angreift, als Kali oder Natron.“

Als Gegenbeweis bezüglich der Verwendung von Barytwasser kann ich einfach die sehr treffende Bemerkung von Lunge (Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl., 1. Bd., pag. 57, Anmerkung) anführen; und es zeigt sich wieder, wie schädlich es ist, wenn man durch zu vieles Theoretisieren die empirischen Umstände vergißt oder außer acht läßt, die in der Praxis der analytischen Chemie die Hauptrolle spielen. Lunge schreibt über die maßanalytische Bestimmung schwacher Säuren, wobei Kohlensäure auszuschließen ist, folgendes:

„Ostwald empfiehlt für diesen Fall als am besten Barytwasser, das Andere sogar auch für die Titration starker Säuren allgemein anwenden, aber nach meiner Ansicht aus einem ganz unstichhaltigen Grunde, nämlich weil das Barytwasser nicht kohlenensäurehaltig werden könne (indem das entstehende $BaCO_3$ sich unlöslich ausscheidet). Wenn es darauf ankommt, die Kohlensäure auszuschließen, wie in dem im Text erwähnten Fall, so kann man dies bei Natronlauge genau ebensogut und durch dieselben Mittel wie bei Barytwasser tun; und wo es nicht darauf ankommt, wie bei der Titration starker Säuren mit entsprechenden Indikatoren, sind Ätznatron oder Ätzkali dem Barytwasser weit vorzuziehen, gerade weil durch Kohlensäure in den ersteren nicht wie in dem letzteren eine den Titer ändernde Ausscheidung entsteht.“

Wer nur eine Ahnung vom Wesen der Maßanalyse und besonders der Azidimetrie hat, der sieht sofort, wer da recht hat; aber auch, daß Ostwald die Grunderfahrung der Azidimetrie und Alkalimetrie nicht innehat und ihren Hauptgedanken nicht erfaßt hat, sonst hätte er doch einsehen müssen, daß es in den Fällen, wo Kohlensäure nicht schadet, ganz gleichgültig ist, ob man mit reinem Hydroxyd oder karbonathaltigem titriert, weil erfahrungsgemäß letztere Alkalität von der Säure ebenso verbraucht wird wie erstere, daß es aber zu Fehlern führt, wenn ein wirksamer Teil der Titerflüssigkeit ausgeschaltet wird und dadurch der Gehalt der Lösung an dieser wirksamen Substanz geändert wird. Gegenüber solchen krassen Irrtümern sind die ionentheoretischen Haar- und Molekelpaltereien wirklich belanglos, und

muß man doch verlangen, daß wer anderen Fehler vorwirft, vor allem selbst von viel größeren frei zu sein hat.

Pag. 151. Über die Fällung des Schwefelzinks: „Je schwächer also die Säure dissoziiert, und je konzentrierter die Lösung des Zinksalzes ist, um so weniger Zink entgeht der Fällung.“

Dies ist nicht richtig, besonders was die Konzentration betrifft; siehe darüber die Arbeiten zum Beispiel von Weiß und von Schneider, welche zeigten, daß die Konzentration innerhalb gewisser enger Grenzen gehalten werden muß. Und wenn auch die zahlenmäßigen Angaben hierüber untereinander abweichen, so stimmen sie doch soweit überein, daß sie alle starke Verdünnung verlangen, eine Maximalkonzentration angeben, die noch immer als verdünnte Lösung bezeichnet werden muß¹⁾, und unter die man nicht heruntergehen darf; und was die Säure betrifft, so hat sich gerade eine sehr stark dissoziierte — nämlich Schwefelsäure — aus verschiedenen Gründen und Ursachen als am besten erwiesen. Daraus ist auch ersichtlich, wie antinomisch die Ionentheorie ist; man kann mit ihr alles herausbringen, was man will und wie man's braucht. Naturgemäß kommt dadurch aber auch, wenn man einige Tatsachen nicht weiß und sie mit „also“, „daher“ und „darum“ und der übrigen Schaum-schlagerei ableiten will, das Falsche heraus, das man für richtig hielt.

Und nun, nachdem wir über die Anwendung der Ionentheorie in der analytischen Chemie hinreichend orientiert sind, wollen wir Ostwalds Vorwort zur ersten Auflage seines Werkes lesen; es heißt dort:

„Die analytische Chemie, oder die Kunst, die Stoffe und ihre Bestandteile zu erkennen, nimmt unter den Anwendungen der wissenschaftlichen Chemie eine hervorragende Stellung ein, da die Fragen, die sie zu beantworten lehrt, überall auftreten, wo chemische Vorgänge zu wissenschaftlichen oder zu technischen Zwecken hervorgebracht werden. Ihrer Bedeutung gemäß hat sie von jeher eine tätige Pflege gefunden, und in ihr ist ein guter Anteil von dem aufgespeichert, was an quantitativen Arbeiten im Gesamtgebiete der Chemie geleistet ist. In auffallendem Gegensatze zu der Ausbildung, welche die Technik der analytischen Chemie erfahren hat, steht aber ihre wissenschaftliche Bearbeitung. Diese beschränkt sich auch bei den besseren Werken fast völlig auf die Darlegungen der Formelgleichungen, nach denen die beabsichtigten chemischen Reaktionen im idealen Grenzfall erfolgen sollen; daß tatsächlich überall statt der gedachten vollständigen Vorgänge unvollständige stattfinden, die zu chemischen Gleichgewichtszuständen führen, daß es keine absolut unlöslichen Körper und keine absolut genauen Trennungs- und Bestimmungsmethoden gibt, bleibt nicht nur dem Schüler meist vorenthalten, sondern tritt auch dem ausgebildeten Analytiker, wie ich fürchte, nicht immer so lebhaft in das Bewußtsein, als es im Interesse einer sachgemäßen Beurteilung analytischer Methoden und Ergebnisse zu wünschen wäre.

Dementsprechend nimmt neben den andern Gebieten unserer Wissenschaft die analytische Chemie die untergeordnete Stelle einer

¹⁾ Zum Beispiel höchstens 1 g Zink in 500 cm³; 100 mg in 100 cm³.

— allerdings unentbehrlichen — Dienstmagd ein. Während sonst überall die lebhafteste Tätigkeit um die theoretische Gestaltung des wissenschaftlichen Materials zu erkennen ist, und die hierher gehörigen Fragen die Gemüter stets weit stärker erhitzen, als die rein experimentellen Probleme, nimmt die analytische Chemie mit den ältesten, überall sonst abgelegten theoretischen Wendungen und Gewändern vorlieb und sieht kein Arg darin, ihre Ergebnisse in einer Form darzustellen, deren Modus oder Mode seit fünfzig Jahren als abgetan gegolten hat. Denn noch heute findet man es zulässig, nach dem Schema des elektrochemischen Dualismus von 1820 beispielsweise als Bestandteile des Kaliumsulfats K_2O und SO_3 anzuführen; und die Sache wird nicht besser dadurch, daß man daneben Chlor als solches in Rechnung bringt, und sein „Sauerstoffäquivalent“ von der Gesamtmenge in Abzug bringen muß.

Wenn eine derartige ausgeprägte und auffallende Erscheinung sich geltend macht, so hat sie immer ihren guten Grund. Und es ist nötig, ohne Umschweife auszusprechen, daß eine wissenschaftliche Begründung und Darstellung der analytischen Chemie bisher deshalb nicht bewerkstelligt worden ist, weil die wissenschaftliche Chemie selbst noch nicht über die dazu erforderlichen allgemeinen Anschauungen und Gesetze verfügte. Erst seit wenigen Jahren ist es, dank der schnellen Entwicklung der allgemeinen Chemie, möglich geworden, an die Ausbildung einer Theorie der analytischen Reaktionen zu gehen, nachdem die allgemeine Theorie der chemischen Vorgänge und Gleichgewichtszustände entwickelt worden war, und auf den nachfolgenden Seiten soll versucht werden, zu zeigen, in welchem hohem Maße von dieser Seite neues Licht auf täglich geübte und altvertraute Erscheinungen fällt.“

Bezüglich des „neuen Lichtes“ kennen wir uns bereits aus. Was den „idealen Grenzfall“ betrifft, so vergißt Ostwald anscheinend, daß gerade jede theoretische Gestaltung einer Wissenschaft mit einem solchen arbeitet und daß die Vorgänge, wie sie tatsächlich erfolgen, ja der Praxis bekannt sind; es sieht so aus, als käme die Ionentheorie näher an die Praxis und deren Ergebnisse heran und als würde sie sich diesen besser anschmiegen als andere Auffassungen, was, wie wir gesehen haben, nicht der Fall ist. Gerade die Ionentheorie arbeitet noch viel mehr mit solchen idealen Grenzfällen und fällt dabei selbst in den Fehler, welchen sie bei anderen rügt, daß sie die Resultate dieser an typischen Ideen gewonnenen theoretischen Untersuchungen unverändert auf die praktischen Einzelfälle anwenden will, und sogar, obwohl sie manchmal vor solchem Vorgehen warnt, selbst bei ihren Erklärungen diese praktischen Einzelfälle für identisch mit den begrifflichen Typen hält. So sagt sie zum Beispiel wohl, nur unendlich verdünnte Lösungen seien vollständig ionisiert, in praxi aber, bei ihren Anwendungen geht sie oft so vor, als hätten wir es bei den entsprechenden Lösungen mit vollständiger Dissoziation zu tun, als handle es sich dabei nur um die Ionen, spricht das auch aus und vernachlässigt alles übrige; hat daher keine Berechtigung, sich über die anderen Auffassungen erhaben zu dünken. Daß es gar keine absolut quantitativ verlaufenden Vorgänge, keinen absolut unlöslichen Niederschlag und keine absolut genauen Bestimmungen gibt, das bleibt

freilich, wie so vieles andere, dem Schüler auch heute noch meist vor-
 enthalten, aber die bedeutenderen Analytiker der älteren Schule haben
 nie an absolut vollständige Reaktionen etc. geglaubt, sondern sie selbst
 haben begonnen, die Löslichkeit der einzelnen Niederschläge empirisch
 zu bestimmen und sie haben vieles erforscht, das die Ionentheorie
 dann übernommen hat und für ihr alleiniges geistiges Eigentum aus-
 gibt; wozu sie köstlicherweise, in der Geschichte der Chemie an-
 scheinend nicht sehr bewandert, behauptet, nur durch sie seien solche
 Ergebnisse möglich und auffindbar. Aus den Vorworten und Einleitungen
 der Werke von R. Fresenius ist ganz klar zu ersehen, daß sich
 dieser Meister keinen Illusionen hingegeben hat und daß er sogar
 andere davor warnte; er hat gewiß nicht den Aberglauben gestriger
 und heutiger populärer Aufklärer von der „absoluten Genauigkeit der
 naturwissenschaftlichen Resultate“ gehabt, aber auch nicht denjenigen
 der modernen Ionentheoretiker; das geht aus seinen Bemerkungen
 über die „Gebäude auf hohlem Grund“ und das „Halbwissen“, das „ganz
 besonders hier“ „schlimmer als ein Nichtwissen“ deutlich hervor. Und
 man sehe nur sein Kapitel über die Mineralwasseranalyse, wo er empfiehlt,
 die direkten Ergebnisse der Analyse anzuführen, da diese dann
 stets ihren Wert behalten werden, weil unabhängig von den sich
 im Laufe der Zeiten stark ändernden Theorien. Da zeigt sich der ver-
 haltene Stolz des Analytikers der weiß, daß Theorien etwas Vergäng-
 liches sind und deshalb darauf besteht, die Tatsachen festzustellen
 und einfach zu berichten; der darauf hinweist, daß erst seine theo-
 riefreien Ergebnisse die Aufstellung von halbwegs berechtigten
 Theorien, die immer von diesen Resultaten auszugehen haben, ermög-
 lichen, und daß die von ihm festgestellten Tatsachen ein Kriterium
 aller chemischen Theorien sind. Fresenius führt aber auch au,
 daß die Stöchiometrie, durch welche die Chemie erst zur Wissen-
 schaft wurde, auf die Resultate der quantitativen Analytik gegründet
 ist; und daraus ergibt sich, daß der Vergleich mit der Dienstmagd
 eher diejenigen verurteilt, welche ihn aussprechen als das Gebiet, auf
 das er gemünzt wurde. Freilich ist leider auch heute noch bei manchen
 Vertretern anderer Wissenschaften, die von der analytischen Chemie
 sehr wenig oder gar nichts verstehen, dieses verächtliche Herabblicken
 üblich, von dem man ebenfalls sagen kann, daß „dessen Modus
 oder Mode seit fünfzig Jahren als abgetan“ zu gelten hat und das
 oft nur daher kommt, daß die Betreffenden eben „Analytiker“ kennen
 gelernt haben, die selbst von ihrem Fach nicht viel wußten. Meist
 aber kommt es von einer Verachtung gegenüber Tatsachen überhaupt,
 welche bei Theoretikern, die in ihrem Hypothesentaumel den Boden
 unter den Füßen verlieren, nur allzuoft Platz greift; gewöhnlich ist
 es auch diese Sorte von Gelehrten, bei welchen Streitereien über Hypo-
 thesen die Gemüter stets weit stärker erhitzen als die rein experi-
 mentellen Probleme, welche letztere das Hauptinteresse schon deshalb
 beanspruchen dürfen, weil sie den Ausgangspunkt einer jeden Theorie
 zu bilden haben, die überhaupt Beachtung verdient.

Daß die Analytiker, wenn sie nicht die direkten Analysenresultate
 angeben, größtenteils einer veralteten Theorie folgen, kann man ihnen
 nur zum kleineren Teil vorwerfen, denn das kommt daher, daß die

analytische Chemie durch ihre Verwendung zu wissenschaftlichen wie auch praktischen Zwecken sich in einer mißlichen Lage befindet, einerseits den Forderungen reiner Praktiker zu genügen hat, die nur zu oft nicht wissen, was man von einer Wissenschaft verlangen kann, und andererseits auch den Ansprüchen, welche rein wissenschaftliche Rücksichten stellen, je nach dem Zweck und demjenigen, der die Analyse braucht; und diese Forderungen sind eben einander diametral entgegengesetzt: der Wissenschaftler will, wenn es gut geht, die Wahrheit in einer wissenschaftlichen Form dargestellt, der Praktiker will vor allem, daß seiner Probe ein Name gegeben werde, was oft wissenschaftlich gar nicht möglich ist, und mit einer Neutaupe ist er in solchen Fällen nicht zufrieden; er will seine Probe einordnen in die bekannten Namen, damit er denjenigen, an welche er sein Material liefern will, ein Zeugnis, das auch sie verstehen, vorweisen kann, und damit in juristischen Streitfällen durch den Namen einfach entschieden werden könne; dazu will er unter jeder Bedingung eine Darstellung in der gewohnten Form, auch deshalb, um sie mit älteren Analysen selbst vergleichen zu können.

Als hierhergehörig möchte ich auch einen Teil dessen anführen, was Ostwald auf pag. 199 ff. in dem Kapitel über die Berechnung der Analysen schreibt:

„In Bezug auf die Angabe der letzten Bestandteile herrscht in den verschiedenen Gebieten der Chemie keine Übereinstimmung. Am rationellsten pflegt man in der organischen Chemie zu verfahren; denn da ist es ausschließlich üblich, die Rechnung auf die Elemente selbst zu führen, und alle Ansichten über die Konstitution der analysierten Verbindung aus der Angabe der Ergebnisse der Zerlegung fernzuhalten. In der anorganischen Chemie herrscht hingegen in dieser Beziehung die größte Mannigfaltigkeit. Während bei Verbindungen von ganz unbekannter Konstitution und bei Gemischen häufig die Analyse auf die Prozentgehalte an den verschiedenen Elementen berechnet wird, pflegt man bei Verbindungen, deren Konstitution man kennt oder zu kennen glaubt, die Elemente zu „näheren Bestandteilen“ in der Verbindung zusammenzufassen. Hierbei machen sich Anschauungen und praktische Rücksichten der verschiedensten Art geltend und es sind hier zum Teil noch Formen im Gebrauch, die in den übrigen Gebieten der Wissenschaft längst verlassen sind.

Ein auffälliges Beispiel dazu bietet das Gebiet der Mineralanalyse. Bei der Angabe der Zusammensetzung eines komplizierten Silikats ist es noch immer üblich, die Formeln des Berzeliuschen Dualismus zu benutzen und die Metalle als Oxyde, die Säuren als Anhydride anzuführen. Die Ursache dieses ultrakonservativen Verfahrens liegt offenbar darin, daß man auf diese Weise die rechnerische Kontrolle der Ergebnisse auf die leichteste Weise erzielt, da die Summe der so berechneten Bestandteile gleich der ursprünglichen Substanzmenge, oder bei prozentischer Berechnung gleich 100 sein muß. Indessen verschwindet dieser Vorteil alsbald, sowie Halogene in der Verbindung vorkommen, da man deren Säuren, die keinen Sauerstoff enthalten, nicht als Anhydride formulieren kann. Man hilft sich dann oft, indem man das vorhandene Halogen an eines der vorhandenen

Metalle gebunden denkt und berechnet, doch ist ein solches Verfahren notwendig willkürlich.“

Daß in der Gesteinsanalyse noch immer die althergebrachte Darstellungsweise angewendet wird, kommt wohl hauptsächlich daher, daß der Petrograph diese Darstellung verlangt, weil sie sich in der Gesteinslehre anscheinend als sehr brauchbar erwiesen hat und zur Klassifizierung von Gesteinen mit Hilfe der Osann'schen Formeln und graphischen Darstellungsarten notwendig ist. Das kann man also nicht dem Analytiker vorwerfen, der sich immer in mißlichen Zwischenstellungen befindet und nicht dafür verantwortlich gemacht werden darf, daß Vertreter anderer Wissenschaften eine bestimmte Darstellung von ihm verlangen und sich nicht darum kümmern, ob diese Art vom Standpunkt der Chemie zulässig ist oder nicht. Ostwald schreibt weiter:

„Noch willkürlicher wird die Rechnung bei der Analyse von gelösten Salzgemischen, wie sie in den natürlichen Gewässern vorliegen. Hier hat die Wissenschaft lange vergeblich nach Anhaltspunkten dafür gesucht, wie die verschiedenen Säuren und Basen ‚aneinander gebunden‘ seien; die schließliche Antwort, zu der die Dissoziations-theorie der Elektrolyte geführt hat, lautet dahin, daß sie vorwiegend überhaupt nicht aneinander gebunden sind, sondern daß die Ionen der Salze zum allergrößten Teil eine gesonderte Existenz führen, die nur durch das eine Gesetz beschränkt ist, daß die Gesamtmenge der positiven Ionen der der negativen äquivalent sein muß.“

Bei Wasseranalysen kann man freilich die Ionen berechnen und anführen, da die meisten der zu bestimmenden Substanzen nach der Ionenlehre hauptsächlich in Ionenform vorhanden sind. Merkwürdig aber ist es, daß gerade dort, wo die Mineralwasseranalysen auf Ionen berechnet werden, erst recht schließlich wieder eine Zusammenstellung zu Salzen vorgenommen wird¹⁾, so daß gerade das, was die Ionentheorie vermeiden wollte, mit ihr wieder durchgeführt wird. Ostwald setzt fort:

„Hieraus ergibt sich, daß die einfachste und beste Art, die Ergebnisse der Analyse darzustellen, die Aufführung der einzelnen Elemente mit den Mengen, in denen sie vorhanden sind, sein würde, und ich stehe nicht an, ein solches Verfahren als das prinzipiell richtigste zu empfehlen. Allerdings kann man dann nicht in der Darstellung der analytischen Ergebnisse zum Ausdruck bringen, in welcher Form die verschiedenen Elemente in der Verbindung enthalten sind, doch scheint es mir zweckmäßiger, die hierauf bezüglichen Angaben besonders zu geben, um den analytischen Ergebnissen ihren hypothesen-freien Charakter zu wahren. In manchen Fällen läßt sich allerdings über diese ‚Form‘ noch eine rein experimentelle Angabe beibringen, zum Beispiel wenn in einer Verbindung Eisen sowohl als Ferro- wie als Ferrisalz vorhanden ist; doch ist es in solchen Fällen leicht, dies durch ein passendes Zeichen anzudeuten, wie in dem erwähnten Falle durch $Fe^{..}$ und $Fe^{...}$.“

¹⁾ Zum Beispiel im „deutschen Bäderbuch“.

Vor allem ist da zu bedenken, daß die Analysen sehr oft für Laien bestimmt sind und die wollen eine ihnen verständliche Angabe des Resultats, glauben bei der Darstellung in Elementen, die betreffenden Elemente seien als solche gemischt in der Probe enthalten, verstehen die Unterscheidung von Fe , $Fe^{..}$ und $Fe^{...}$ nicht, sondern glauben auch bei letzteren beiden, es sei metallisches Eisen als solches in der Probe vorhanden. Ferner, was geschieht mit dem Sauerstoff, der in oxydischen Proben enthalten ist, wenn man im Resultat die einzelnen Elemente aufführt? Der Sauerstoff ist ja in den meisten solchen Fällen weder direkt noch auch indirekt bestimmbar, und man kann ihn nur aus der Differenz berechnen, dadurch, daß man ihn an Elemente gebunden denkt; führt man ihn aber dann allein an, so hat man bloß verschwiegen, daß dieses Ergebnis auch von einer Hypothese durchtränkt ist. Ostwald schreibt dann, bei der Analyse von natürlichen Wässern sei es am besten die Ionen der Menge nach anzugeben, ohne sich die Mühe zu machen, diese aneinander zu binden, wie dies unbegreiflicher Weise bis auf den heutigen Tag zu geschehen pflege, obwohl in den Lehrbüchern der Hinweis nicht unterlassen werde, daß man über die bestimmenden Ursachen, von welchen diese Bindung abhängt, nichts Sicheres wisse; ferner:

„Eine gewisse Schwierigkeit macht in diesem Falle die Kohlensäure, wenn sie im Überschuß vorhanden ist, wie bei den meisten Quell- und Brunnenwässern. Hier wird man am einfachsten aus der Menge der Metallionen nach Abzug der anderen Anionen die ‚gebundene‘ Kohlensäure als CO_3 “ berechnen, welches das Ion der normalen Karbonate ist; die übrige Kohlensäure ist als freies Kohlensäureanhydrid, CO_2 , anzusetzen. Zwar ist dies nicht vollkommen richtig, denn in solchen Lösungen, die überschüssige Kohlensäure enthalten, ist ganz sicher nicht vorwiegend das Ion CO_3 “ enthalten, sondern praktisch nur das einwertige Ion HCO_3 “ der sauren Karbonate. Doch da diese sich beim Abdampfen mehr oder weniger vollständig in normale Karbonate verwandeln, so erscheint es immerhin zulässig, von dieser kleinen Komplikation abzusehen und die Karbonate als normal zu berechnen.“

Das ist eine sonderbare Begründung; es handelt sich ja nicht darum, die Zusammensetzung der Probe für den Zustand zu ermitteln, welchen sie beim Abdampfen hat, sondern in dem ursprünglichen, dessen Zusammensetzung soll ja ermittelt werden! In einer krasserem und dadurch verdeutlichten Anwendung solchen Grundsatzes, wie ihn Ostwald da gezeigt hat, könnte man auch sagen: weil beim Behandeln der Silikate mit Flußsäure und Schwefelsäure die Kieselsäure als Siliziumfluorid verflüchtigt wird und dieser Vorgang bei manchen Bestimmungen in den Silikaten angewendet wird und eintritt, „so erscheint es immerhin zulässig“, bei der Angabe der Zusammensetzung der Silikate die Kieselsäure unberücksichtigt zu lassen! Die Ionen-theorie geht angeblich nur auf die Wahrheit und das Richtigere aus, wirft anderen Anschauungen teilweise mit Recht vor, daß sie falsch seien, und dann, in manchen Fällen, die sich ihr nicht so einfach anschmiegen, wie sie anfangs glaubte, bleibt auch ihr nichts übrig als gewaltsam zu vereinfachen, was ebenfalls nicht als streng richtiges

Vorgehen bezeichnet werden kann und auch nicht als gerecht; sie wirft der älteren Darstellungsart die Halogensäuren vor und bauscht das gewaltig auf, sie selbst hat aber auch ihre Nachteile, die aber von ihren Anhängern als „immerhin zulässig“ bezeichnet werden. Entweder man geht auf das Richtige aus, dann darf man nicht parteiisch bei der einen Theorie Haarspalterei betreiben und bei der anderen ein Auge zudrücken; oder man geht auf das praktisch Brauchbare aus, dann hat man das Einfachere zu wählen mit den wenigeren Nachteilen, die seltener ins Gewicht fallen.

Bei der Analyse von Salzen und festen Gemischen hat man das Resultat schon deshalb nicht in Ionenform anzugeben, weil man nicht Ionen (verdünnte Lösungen), sondern ein Gemisch fester Verbindungen bekommen hat; man wurde ja nicht gefragt, was man mit der Probe getan hat und was dabei entstanden ist (erst beim Auflösen entstehen nach der Ionenlehre Ionen), sondern was in der Probe, so wie man sie zur Analyse bekommen hat, enthalten ist und wie. Nur wenn man verdünnte Elektrolytlösungen als Probe bekommt, hat man schon Ionen zur Analyse erhalten und könnte dann die Ergebnisse in Ionenform darstellen, obwohl dies auch dann noch eine Willkür einschließt, weil nicht alles dissoziiert ist. Bei Silikatgesteinen hat es aber gar keinen Sinn, Ionen anzugeben oder auf Elemente zu rechnen, weil es sich dabei um Mischungen von Silikaten handelt, die wir als solche in den meisten Fällen ihrer Menge nach nicht bestimmen können; daher ist die Angabe von Elementen in diesem Fall auch nur ein praktischer Ausweg.

Und bezüglich der Wasseranalysen muß hervorgehoben werden, daß die Darstellung der Resultate in einfachen und zusammengesetzten Ionen eine noch viel größere Willkür ist als irgendeine andere Darstellungsart, weil gerade nach den Ergänzungen der Ionentheorie neben diesen Ionen auch deren sämtliche möglichen Kombinationen zu ungespaltenen Salzen in der Lösung vorhanden sind, wenn auch in weit geringerer Menge. Werden diese vernachlässigt — wie es tatsächlich geschieht — so hat man doch kein Recht, mit weit größerer Genauigkeit zu prahlen; und wird darauf gesagt, daß man diese Kombinationen beim derzeitigen Stand unserer Wissenschaft nicht bestimmen und berücksichtigen kann, so ist das keine gültige Entschuldigung, sondern wieder eine praktische Rücksicht, die zeigt, daß die Ionentheorie die Sache nur komplizierter gemacht hat, ohne einem die Hilfsmittel zu geben, diesen verschärften Anforderungen nachkommen zu können. Praktisch aber hat die Angabe und Zusammenstellung einer Salztabelle in der Wasseranalyse ihre Berechtigung, denn löst man die angegebenen Mengen dieser Salze, so müssen gerade nach der Ionenlehre dieselben Ionen entstehen, womit auch dieselbe Lösung hergestellt wäre. Bloß einen Vorteil hat die Ionentheorie auf diesem Gebiete mit sich gebracht; von jedem sogenannten Mineralwasser, das pro 1 *kg* kaum 0.1 *g* gelöste feste Substanzen enthält, werden diejenigen, welche damit ein Geschäft machen wollen, sagen, es sei den stärkeren weit vorzuziehen, weil es vollständiger ionisiert sei und die Wirkung nur davon abhängt; diese Begriffsverwechslungen und das Verschweigen des Umstandes, daß es auf

die absolute Menge der Ionen auch ankäme, werden sie weidlich ausnützen. Ob das ein Vorteil der Ionentheorie in anderem Sinne ist, will ich dahingestellt sein lassen.

Das „Deutsche Bäderbuch“ (Verlag Weber, 1907), welches bei den Wasseranalysen ebenfalls die ionentheoretische Umrechnung und Darstellung gewählt hat, ist aber doch noch so vorsichtig gewesen, auch die Angabe der Wägungsformen und direkten Analysenresultate zu verlangen, mit der Begründung, daß eine gründliche Umwälzung „unserer Anschauungen“ (der Ionentheorie) für die Zukunft zwar nicht vor auszusehen, aber auch nicht unmöglich sei, und gerade aus diesem Werk sieht man die Schwächen dieser Theorie, um so klarer wenn man sich selbst mit solchen Umrechnungen befaßt hat, weil dabei nicht mehr mit allgemeinen Redensarten gearbeitet werden kann, sondern eine wirklich praktische Anwendung zu machen ist, bei der in den Fällen, wo die schwachen Punkte hervortreten, gewaltsam irgendwie entschieden werden muß; so werden nicht nur, wie schon erwähnt, die ganzen Kombinationen zu ungespaltenen Salzen einfach weggelassen, sondern in Fällen, wo die Aufteilung in H^- - und HSO_4^- -Ionen nicht bindend durchführbar ist, wird „einfach“ halbiert, was man gewöhnlich Knoten zerhauen, nicht aber lösen nennt. Wenn eine Theorie etwas nicht richtiger und ohne Gewalt einfacher durchführen kann als eine andere, so hat sie kein Recht, sich über die Fehler und Komplikationen der letzteren lustig zu machen, ohne die eigenen zu erwähnen; und man sieht daraus nicht nur, daß die neue Berechnungsart auch ihre Nachteile hat, sondern daß sie gleichfalls nicht weniger hypothetisch und willkürlich ist als die ältere.

Es ist das Angeführte lange nicht alles, was man auszustellen hätte¹⁾, aber es würde zu weit führen, all die Denkfehler und Schlaumeiereien ins Licht zu ziehen, die da im Namen der Wissenschaft ihr Spiel treiben; es sei bloß noch erwähnt, daß die Ausreden sehr oft nur auf das abgedroschene Pseudo-Argument „die Andern machen's ja auch ähnlich“ hinauslaufen. Ist das eine Begründung? Gibt das ein Recht, sich an anderen Stellen über die ältere Methode lustig zu machen, wenn man später zugeben muß, daß man selbst nicht viel besser dran ist?

Wir haben gesehen, wie die Ionentheorie eine Menge von „Gesetzen“ einfach hinschreibt ohne Rechtfertigung; meistens fehlt sogar vollständig jede Auskunft darüber, ob das Behauptete für eine Erfahrungstatsache aus der Beobachtung, durch Experiment oder Rechnung, oder als durch Spekulation gefunden gehalten wird; manchmal sieht es so aus, als ginge etwas aus einer früheren Formel hervor, man findet jedoch nichts Derartiges und kommt endlich auf die Vermutung, daß es vielleicht Erfahrungstatsache sei; daran zu denken, treiben einem ja diese Theoretiker aus, weil man durch die pseudodeduktive Darstellung ganz davon abgelenkt wird. Bezeichnend für diese Methodik

¹⁾ Davon sei bezüglich der Mineralwasseranalyse nur noch auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die der Schwefelwasserstoff der kohlenensäurehaltigen Schwefelwässer der ionentheoretischen Darstellung bereitet; sie sind noch viel größer als die von Ostwald über die Kohlensäure erwähnten.

ist ein Satz auf pag. 66: „Ein Beispiel hierfür ist Cyankalium; Blausäure hat eine äußerst kleine Dissoziationskonstante, deshalb enthält eine wässrige Lösung von Cyankalium eine meßbare Menge nicht dissoziierten Cyanwasserstoffs, welchen man durch den Geruch wahrnehmen kann.“ „Deshalb“? Nein, das ist kein Syllogismus, sondern bloß eine vorgetäuschte Schlußfolgerung, es ist dasselbe gesagt, nur mit anderen Worten; ein Spaltungsverhältnis wie in diesem Fall, bezeichnet man eben als kleine Dissoziationskonstante! Und so ist's mit all diesen „Schlüssen“; sie sind entweder verkappte Identitäten oder Zirkel oder unberechtigte Übergriffe und Verallgemeinerungen. Merkwürdig ist es, daß bei jedem Autor, wenn er sich mit diesem Kapitel freundschaftlich beschäftigt, Unredlichkeiten beginnen, die demnach nicht auf alleinige Rechnung des Autors zu setzen sind, sondern vielmehr auf die der Sache; es handelt sich dabei um eine Mode, mit welcher viele mitgehen, nur deshalb, um nicht „veraltet“ genannt zu werden.

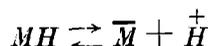
Der Forderung, welche einem Widerlegungsversuch wie dem vorliegenden gegenüber gewöhnlich gestellt wird, nämlich möglichst viele Gegenbeispiele zu bringen, kann ich leider nicht entsprechen, aber nur deshalb nicht, weil ich sonst die ganzen praktisch-analytischen Werke, Seite für Seite, abschreiben könnte und müßte; denn wo man diese auch aufschlägt, fast jeder der darin behandelten Fälle spricht, wenn man auch nur ein wenig darüber nachdenkt, in deutlichster Weise gegen die Ionentheorie, so daß ich mich darauf beschränken kann, auf diese Werke zu verweisen. Daß dies den Theoretikern und auch vielen Praktikern so ganz entgangen ist, kann nur wenige Ursachen haben: entweder sie wollten es nicht sehen oder sie konnten es in der Verblendung durch die fixe Idee nicht bemerken; eine dritte Gruppe, welche genügend Erfahrung und Wissen hätte, um den Trug zu durchschauen, ist leider zu wenig unterrichtet über den Inhalt der modernen Theorie, um es zu wagen, öffentlich ein ungünstiges Urteil darüber abzugeben. Übrigens ist es auch ganz unberechtigt, sich in diesem Fall mit wenigen Beispielen nicht zu begnügen, denn um eine sich allgemeingiltig gebärdende Lehre zu widerlegen, dazu genügt auch schon ein einziges Beispiel, wenn es nur stichhaltig ist; während aus dem Umstand, daß die Ionentheoretiker ihre paar Beispiele einer vom anderen abschreiben und immer die selben wie die Statisten aufmarschieren lassen, sich zeigt, daß sie wahrscheinlich nicht sehr viel mehr Beispiele anführen können, was für sie sehr schlimm ist, weil sie doch die Allgemeingiltigkeit ihrer Theorie zu erweisen hätten.

Ich glaube hiermit gezeigt zu haben, daß gerade das, was die Ionentheorie als unwesentlich beiseite läßt, für die Anwendung der analytischen Chemie von größter Wichtigkeit ist. Dann darf erstere aber auch nicht behaupten, daß sie die chemische Analytik wesentlich vereinfacht habe und hat sich deshalb auch nicht auf analytisches Gebiet mit dem Anspruch auf Vorherrschaft zu begeben; denn bestenfalls begnügt sie sich hierbei mit der Andeutung, daß auch noch anderes eine praktische Rolle spielt, womit aber keinem Analytiker in einzelnen Fällen gedient ist, da es bloßes Gerede ist, das durch seine nichtssagenden,

allgemein gehaltenen, dem Nichteingeweihten nicht verständlichen Ausdrücke einen möglichst „gelehrten“ Anschein zu erwecken sucht.

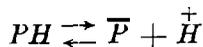
Nun noch ein herrliches Beispiel, das zeigt, wie mit der Ionen-
theorie echt rabulistisch und kasuistisch alles gedreht und gewendet
werden kann, wie man's braucht, um dadurch alles zu rekonstruieren,
was gerade nötig ist, um auf die Erfahrungsresultate hinauszukommen,
wonach dann so getan wird, als seien diese schon aus der Theorie
ersichtlich gewesen; aus welchem aber auch hervorgeht, daß dies oft
trotz des theoretisch unsaubersten Benehmens nicht gelingt, respek-
tive nur scheinbar das Erfahrungsresultat erlangt wird; und daß man
hierbei auch immer auf zwei Arten „drehen“ kann, und je nachdem
das Resultat verschieden ausfällt, was in einseitigster Weise ausgenützt
wird. Es ist dies die Indikatorentheorie, welche die Ionenlehre gibt.
Treadwell, der sonst so verdienstvolle analytische Forscher, verfällt
(in seiner „Analytischen Chemie“, Qualitative Analyse, 3. Aufl., pa. 16/7)
auf einmal in genau dieselbe Methode, sobald es sich um die Ver-
teidigung dieser modernen Sache handelt und schreibt:

„Als Indikator auf freie Wasserstoffionen (Säuren) wendet man
das Methylorange an, welches sich wie eine sehr schwache Säure
verhält¹⁾. Wir wollen sie der Einfachheit halber mit MH bezeichnen.
Das nicht dissoziierte Molekel MH ist rosa, während das Anion M
intensiv gelb gefärbt ist. Lösen wir daher Methylorange in Wasser,
so zerfällt es in geringer Menge nach der Gleichung:



und da die Anionen M intensiv gelb gefärbt sind so wird die Lösung,
obgleich nur sehr wenige freie M -Ionen vorhanden sind, deutlich gelb
gefärbt erscheinen . . .

Als Indikator auf freie Hydroxylionen (Basen) dient das Phenol-
phtalein, welches ebenfalls eine sehr schwache Säure ist, die wir mit
 PH bezeichnen wollen. Das nicht dissoziierte Molekel PH ist farb-
los, während die Anionen P intensiv rot gefärbt sind. Löst man
Phenolphthalein in wäßrigem Alkohol, so zerfällt es in sehr geringer
Menge nach dem Schema:



und die Lösung erscheint — hier muß ich das Zitat einstweilen ab-
brechen, um einmal zu zeigen, was mit dem unbeeinflussten redlichen
Denken wirklich resultiert, womit hier bewiesen wird, daß in manchen
Fällen das Gegenteil von dem, was in der Erfahrung vorgefunden
und von der IONENTHEORIE behauptet wird, herauskommt. Man müßte
nun doch, entsprechend dem ersten Fall über das Methylorange, an-
nehmen, daß die Lösung wie im ersten Fall die Farbe des Anions,

¹⁾ Daß hierüber die Meinungen sehr geteilt sind, will ich nicht näher aus-
führen; es geht daraus zum mindesten hervor, daß die Ionenlehre oft von Prä-
missen ausgeht, die noch keineswegs sichergestellt sind; was das dann für Schluß-
folgerungen ergibt, zeigt sich oben. O. H.

dort gelb, hier aber rot zeige, denn wenn auch hier die Substanz nur wenig dissoziiert ist, so war das ja im ersten Fall ebenso; aber um die Eskamotage durchzuführen und nicht ganz leicht bemerkbar zu machen, ließ der Autor im zweiten Fall die Bezeichnung der Farbe des Anions „intensiv rot“ nicht gesperrt drucken. Wenn es aber, wie da mit solchen Schlichen vorgetäuscht wird, nach dem Denken ginge, so müßte im zweiten Falle die Lösung um so eher rot sein, als die große Mehrzahl nichtdissoziierter Moleküle im zweiten Fall farblos ist, also den Hervortritt einer wenn auch schwachen Farbe gar nicht stört, während im ersten Fall, beim Methylorange, eher eine Beeinflussung durch die nichtdissoziierten Moleküle zu erwarten wäre, da diese letzteren dort rosa gefärbt sind. Nun wollen wir das Zitat fortsetzen: „und die Lösung erscheint farblos, weil sie nicht genügend *P*-Anionen enthält, um sich rot zu färben.“ Dies ist, wie ich soeben gezeigt habe, bloß scheinbar eine Begründung; nun sieht man auch, warum ich diesen pseudologischen Ableitungen so scharf auf die Finger schaue. Bei allen diesen Talmi-Deduktionen muß man sich immer einlernen, nach welcher Richtung man zu denken habe, um den Schwindel durchzuführen und worauf das Hauptgewicht zu legen sei, um auf das Erfahrungsergebnis hinauszukommen; dadurch wird nicht nur die Logik mißbraucht und die Theorie verunstaltet, sondern es müssen auch die Erfahrungen überdies noch durchgeschmuggelt werden und es war weder ein einfacher Bericht über die Tatsachen noch auch ein einfaches Denken, sondern beides ist verfälscht worden; man ist einen Umweg gegangen, denn anstatt sich zu merken, welche Schlaueiten man anwenden müsse, um den Schein von logisch zwingender Ableitung zu erwecken, ist es doch viel einfacher, redlicher und sicherer, sich lieber gleich das Erfahrungsergebnis zu merken, um so mehr, als dieses durch solche „Theorie“, wie gezeigt ist, nicht verständlich, sondern nur noch unverständlicher wird; denn nach dieser Theorie handelt es sich in beiden Fällen um dieselbe Sache (eine schwache Säure mit beiläufig gleichem Dissoziationsgrad) und doch verkehrte Wirkungen, im zweiten Fall entgegengesetzt zum ersten und dem, was das Denken erwartet, und das nicht deshalb, weil im ersten Fall nur Wasser, im zweiten auch noch Alkohol vorhanden ist, sondern weil beide Fälle anders behandelt wurden. Schließlich muß man sich doch wieder an die Tatsachen halten, von welchen ja auch die Theoretiker ausgingen, die aber trotz ihres Bemühens nur selten ohne Begriffsverwirrung oder geistige Taschenspielererei zu denselben wieder zurückkommen. Vage Ausdrücke, wie „intensiv“, „gering“, „sehr wenig“ etc. kann man in jedem Einzelfall deuten, wie es gerade paßt, deshalb beweisen sie aber auch gar nichts und stehen der Naturwissenschaft, die Zahlen anzugeben hat nicht wohl an. Aus den Bezeichnungen *MH* und *PH* sieht man schon, wie vor der ganzen Ableitung die Erfahrung sehr wohl angesehen und nicht verachtet wurde, um etwas zu konstruieren, das wieder zu ihr hinführt, denn wer die Erfahrungsergebnisse über das Verhalten der Indikatoren noch nicht kennt, der kann doch nicht auf die Idee kommen, gerade die Bezeichnungsweise zu wählen, welche die Sache angeblich am ehesten verständlich machen würde, sondern könnte

nur durch Zufall dieselbe erraten, und dann wäre es schon wieder vorbei mit der zwingenden Logik und „Wissenschaftlichkeit“!

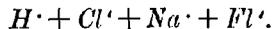
Auch in Hollemans „Unorganischer Chemie“ (3. Aufl., pag. 95—97) finde ich eine Stelle, die unvoreilhaft von der diesem bedeutenden Forscher sonst eigenen Klarheit und historischen Treue der Darstellung absticht; auch hier befindet sie sich im Kapitel über die elektrolytische Dissoziation; es heißt da:

„Die Reaktionen zwischen Säuren, Basen und Salzen in wäßriger Lösung sind fast stets Reaktionen zwischen ihren Ionen. Wir werden dies später an vielen Beispielen dartun; hier vorläufig nur an folgendem: Wenn man die verdünnte Lösung einer Base und einer Säure mischt, erhält man eine Salzlösung. Um zu verstehen, welche Reaktion dabei stattfindet, ist es notwendig zu wissen, daß in verdünnter Lösung die meisten Salze fast ganz in Ionen gespalten sind. Das Wasser selbst jedoch ist nur für einen äußerst geringen Betrag ionisiert. Im Gleichgewicht

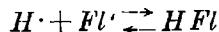


ist also nur sehr wenig vom rechtsstehenden System anwesend. Wenn man nun verdünnte Lösungen einer Säure und einer Basis miteinander mischt, so haben wir in einer Lösung zusammen $M' + OH'$ und $Z' + H'$. Von diesen vier Ionen können M' und Z' frei nebeneinander existieren; nicht aber $H' + OH'$, denn diese müssen sich, nach dem eben Gesagten, fast völlig zu Wasser vereinigen.

Es ist nun auch leicht zu verstehen, wie es kommt, daß eine starke (das heißt fast ganz ionisierte) Säure eine schwache (das heißt wenig ionisierte) aus ihren Salzen austreiben kann. Versetzen wir zum Beispiel eine Lösung von Fluornatrium mit Salzsäure, von beiden 1 Liter enthaltend 1 Mol, so haben wir zusammen:



Da jedoch das Gleichgewicht

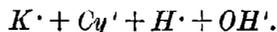


weit nach rechts verschoben liegt, so enthält die Lösung viel mehr dieser Ionen als im Gleichgewichtszustand möglich ist; während die Ionen Cl' und Na' nebeneinander existenzfähig sind, müssen jene sich also vereinigen. Das heißt in anderen Worten: es hat sich Kochsalz und Flußsäure gebildet.“

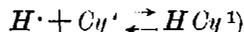
Hieraus sieht man wieder deutlich, wie neuere Theoretiker hin und her springen zwischen der alten und neuen Terminologie. Gerade nach der Ionenlehre hat sich nicht Kochsalz gebildet, eben weil die Ionen Cl' und Na' unverbunden nebeneinander in der Lösung existenzfähig sind, sondern Kochsalz bildet sich nach ihr in größerer und schließlich überwiegender Menge erst beim Eindampfen. Holle man schreibt weiter:

„Wir können jetzt noch einen Schritt weiter gehen. Oben wurde erwähnt, daß Wasser selbst, sei es auch nur für einen äußerst geringen Betrag, ionisiert ist. Gesetzt, man löse in Wasser ein Salz von einer

starken Basis, aber von einer sehr schwachen Säure. Ein solches Salz ist Cyankalium; es ist in wäßriger Lösung weitgehend ionisiert, wie zum Beispiel auf kryoskopischem Weg bewiesen werden kann. Man hat also in der wäßrigen Lösung die Ionen des Cyankaliums neben denjenigen des Wassers:



Weil Cyanwasserstoffsäure eine äußerst schwache Säure ist, werden sich zuviel Cyanionen in der Lösung vorfinden als mit dem Gleichgewicht



verträglich ist; es müssen sich daher Wasserstoff- mit Cyanionen vereinigen zu ungespaltenen Molekülen $H Cy$. Die Folge davon ist jedoch, daß dadurch ein Überschuß von OH' -Ionen in der Flüssigkeit anwesend ist; denn da KOH eine starke Basis ist, vereinigen sich die Ionen K und OH nicht. Das Wasser, welches selbst neutral reagiert, weil es ebensoviel $H \cdot$ - als OH' -Ionen enthält, welche ihre Wirkung auf Lackmus gegenseitig kompensieren, muß daher, wenn es Cyankalium aufgelöst enthält, alkalische Reaktion zeigen, wie auch wirklich wahrgenommen wird. Hieraus folgt, daß Wasser derartige Salze teilweise in freie Basis $K \cdot + OH'$ und freie Säure (ungespaltenes $H Cy$) spaltet.“

Ungespaltener Cyanwasserstoff ($H Cy$) ist aber nach der Ionenlehre gar keine „Säure“ im modernen Sinn! Schon wieder die Begriffsverwechslungen; zuerst, bei „freier Basis“ ist das „frei“ im modernen Sinn von gespalten, so daß freie OH' -Ionen vorhanden sind, gebraucht; bei „freie Säure“ aber im alten. Da muß ja jeder Mensch, der nicht schon sattelfest ist, völlig verwirrt werden, denn es führt schließlich zu dem scheinbaren Widerspruch von freier Säure und alkalischer Reaktion!

Aber auch wir können jetzt noch einen Schritt weitergehen und sagen: Weil nach obiger Umwandlung doch noch Cy' - und $H \cdot$ -Ionen vorhanden sind, so müßten nun weiter, da das Wasser (respektive ein Teil davon) durch den Vorgang stark gespalten wurde, mehr als ihm für sich allein entspricht, die obigen $H \cdot$ -Ionen mit einem Teil der vielen OH' -Ionen, die nun frei sind und aus dem Wasser stammen, sich zu Wasser vereinigen, denn die $H \cdot$ -Ionen sind zwar im Gleichgewicht zu den Cy' -Ionen, nicht aber zu den OH' -Ionen; dadurch würden wieder mehr Cy' -Ionen entstehen und die vorhin entstandenen ungespaltenen $Cy H$ -Molekel müßten sich weiter spalten, um weitere $H \cdot$ -Ionen zu liefern, die mit den noch vorhandenen vielen OH' -Ionen Wasser bilden können, so lange, bis der dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers entsprechende Zustand und damit auch die frühere große Menge von Cy' - und $K \cdot$ -Ionen erreicht ist; und damit wäre der ganze Vorgang wieder umgekehrt verlaufen und wir beim Anfangsstadium angelangt. Wahrlich, viel Lärm um nichts! Und ein Beweis, daß es auf das „muß“ und „müßte“ nicht ankommt. Dabei ist diese ganze Gegenerwägung ebenso durchgeführt wie die der

¹⁾ Das „ $H Cy$ “ des Originals ist ein Versehen. O. II.

Ionentheorie, in genau derselben Art, nur umgekehrt; das „zwar“ auf ein anderes Ionenpaar und dessen Gleichgewichtszustand bezogen, bloß die anderen Kombinationen, welche die Ionentheorie außer acht ließ, wurden allein betrachtet, und die haben doch vom Standpunkt des theoretischen Denkens nicht weniger Anspruch darauf! Aber eben weil etwas vernachlässigt wurde (nämlich das, was die Ionentheorie im ersten Teil ausführte), deshalb ist diese Methode nicht beweiskräftig und bündig und eben deshalb ist es auch die der Ionentheorie nicht, weil sie genau so vorgeht, nur das andere Ionenpaar (welches ich im zweiten Teil ins Auge faßte) nicht beachtet hat, was ich mit dieser Ergänzung eben zu zeigen versuchte.

Man wird mir von mancher Seite vorwerfen, daß ich selbst Haare spalte und Mücken seihe. Darauf habe ich erstens zu antworten, daß ich dies nur deshalb tat, um zu zeigen, wohin solche Methodik wirklich führt, und zweitens, daß man ja nicht durchaus theoretisieren müsse; wenn man aber schon einmal damit anfängt, Probleme aufrollt und sich mit ihnen einläßt, dann darf man sie nicht oberflächlich und ungenügend abtun, sondern hat sie eingehend zu untersuchen und dann gebührt demjenigen der Vorzug, der dies am gründlichsten tut; kann oder will man das nicht, so wolle man sich's vorher besser überlegen, anstatt anderen den Vorwurf der Ungenauigkeit zu machen und dabei selbst mit der alten und neuen Terminologie nie ins „Gleichgewicht“ zu kommen. Zyankalium ist bekanntlich gefährlich; und wenn man es der älteren Anschauung vorhielt, um sie zu vergiften, so hätte man besser darauf bedacht sein müssen, sich damit nicht so lange herumzuspielen bis es einem selbst nicht mehr gut tut; sonst kommt man in den Ruf eines unvorsichtigen Chemikers.

Was Kopp in seiner Geschichte der Chemie (2. Teil, pag. 326) über die dynamischen Theorien sagt, das paßt auch vorzüglich auf die Ionentheorie:

„Hervorzuheben ist aber, daß im Allgemeinen unter Denen, die dem dynamischen Systeme beitraten und sich hauptsächlich durch lautes Geschrei bemerklich machten, viele waren, welche von der Wissenschaft, die sie auf dynamische Grundlehren zurückführen wollten, Nichts verstanden, sondern deren Thätigkeit sich darauf beschränkte, mit leeren Namen und allgemeinen, nichtssagenden und deshalb kaum zu widerlegenden Behauptungen großen Mißbrauch zu treiben.“

Die Anwendung der Ionentheorie in der analytischen Chemie ist ähnlich, wie wenn jemand das Gewicht zum Beispiel eines bestimmten Platintiegels wissen wollte, mit Hilfe analytischer Geometrie des Raumes und Integralen zu rechnen anfangen würde, endlich darauf käme, daß er das spezifische Gewicht des Platins bestimmen müsse, wenn er aus dem Volumen das Gewicht rechnen wolle und daß er dazu den Tiegel auch messen muß, dann wieder drauf losrechnen, Gewicht und Temperatur des vom Tiegel verdrängten Wassers bestimmen würde etc. und sich dann noch einbilden würde, er sei ohne „mühselige Empirie“ und viel einfacher als andere zum Ziele gelangt; anstatt einfach den Tiegel selbst zu wägen, da er doch auch bei seiner Methode Versuche und Erfahrungen nicht umgehen könnte.

Genau so sieht es aus, wenn physikalisch-chemische Messungen ange- stellt werden, darauf pseudologische Erwägungen und Infinitesimal- rechnungen, um über irgendeinen Spezialfall etwas zu entscheiden, was in analytischen Fragen durch direkte Untersuchung viel ein- facher erhalten werden kann.

Als Schluß ergibt sich, daß die Iontentheorie in ihrer Anwendung auf die analytische Chemie weder praktische noch auch theoretische Vorteile gebracht hat und daß ihr Anspruch auf Zuerkennung größerer Genauigkeit, Sicherheit, Einfachheit und Richtigkeit unberechtigt ist.

Wem darum zu tun ist, zu sehen, was wirkliche Fortschritte in der analytischen Chemie sind, dem empfehle ich, um nur zwei Bei- spiele zu nennen, von neueren Werken Jannasch' „Praktischen Leitfaden der Gewichtsanalyse“ und Hillebrands Buch „Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine“.

Nachtrag.

Leider habe ich erst nach Abschluß dieser Arbeit zwei hoch- wichtige und äußerst interessante Abhandlungen von Hensgen („Zur Dissociation der Elektrolyte“, Journal f. prakt. Chemie, 1901, Bd. 63, pag. 554—562; 1905, Bd. 72, pag. 345—477) gefunden, welche sich ebenfalls gegen die moderne Theorie wenden, und zwar auf Grund eines enormen Analysenmaterials. Wer diese beiden sehr bedeutenden Arbeiten — die anscheinend gar nicht beachtet wurden — liest, der weiß nicht mehr, ob er sich über die physikalische Chemie ärgern oder nur mehr dazu lachen soll, denn so arge Irrtümer und Nach- lässigkeiten, wie sie da auch den größten Größen dieser „Wissenschaft“ nachgewiesen wurden, hätte selbst ich ihr nicht zugetraut. Ich kann es mir nicht versagen, mehrere bezeichnende Stellen zu zitieren, um so weniger, als von einer Wirkung dieser Untersuchungen in der Lite- ratur bisher noch nichts zu bemerken ist; im Gegenteil, die neuen „Anwendungen“ immer weiter ausgedehnt werden.

Bd. 63, pag. 560: „Für alle Neutralsalze, bei denen eine chemische Dissociation durch Wasser nachweisbar ist, entsprechen daher die Formeln, welche den aus physikalisch-chemischen Untersuchungen gewonnenen Zahlenwerten zu Grunde liegen, nicht den thatsächlichen Verhältnissen“.

Bd. 72, pag. 346/8: „7. Die Mitteilungen von C. Ludwig über die von ihm zuerst gemachten und an und für sich auch gewiß interessanten Beobachtungen sind sehr dürftig und lassen über die Art der Herstellung der Lösungen, Feststellung der Gehalte nichts erkennen und feststellen.“

Ebensowenig enthalten die Originalmitteilungen von C. Soret irgendwelche Angaben über die Gehaltsbestimmungen vor und nach den Versuchen . . .

8. Svante Arrhenius hat später Untersuchungen in gleicher Richtung angestellt, aber auch in dieser Arbeit ist keine einzige Analyse angegeben.

9. R. Abegg kam auf diese Versuche zurück, gibt in der Ver- öffentlichung seiner Arbeiten jedoch gleich selbst an, daß quanti-

tative Bestimmungen überhaupt nicht ausgeführt wurden¹⁾. Die von Abegg auf Grund seiner und der Ergebnisse von Arrhenius gezogene Schlußfolgerung, daß die einfache van't Hoff'sche Theorie nicht ausreiche, und die Annahme, daß kaltes und warmes Wasser hierbei auch noch als Stoffe von verschiedener physikalischer Natur fungieren, bietet eines der vielen Beispiele, wo Erklärungen und Annahmen über die Salzlösungen sich zu einem immer mehr komplizierenden Bilde von der Konstitution der sogenannten Salzlösungen verdichtet haben, statt umgekehrt Einfachheit und Klarheit zu schaffen.

Es zieht sich diese Methode von Erklärungen ohne genügende materielle Unterlagen mittelst Analysen durch fast alle physikalisch-chemischen Arbeiten, welche die Salzlösungen betreffen, hin, und sie entspringt eben der Annahme, unter Vernachlässigung genauer gewichtsanalytischer Bestimmungen, alle Ergebnisse nunmehr immer auf Vorgänge innerhalb angenommener Mengen von Neutralsalzen in Lösung zurückzuführen und hiernach passende und entsprechende Erklärungen zu schaffen, während die tatsächlich zum Experiment verwandten Stoffmengen andere waren.“

Pag. 351: „Je früher hier Klarheit geschaffen wird, desto besser für die Entwicklung der theoretischen Chemie²⁾ und desto früher ist zu erhoffen, daß zu den altbewährten gewissenhaften Untersuchungsweisen früherer Zeit zurückgekehrt wird.“

Pag. 359/60: „Dabei ist es interessant zu sehen, wie Abegg bei seinen Arbeiten die deutlich sichtbare Trübung infolge der Gleichgewichtsänderung durch die Wärme, nach seinen eigenen Angaben — durch einen Zusatz von freier Säure aufzuheben sucht — in Wirklichkeit also die Versuchsbedingungen dabei auch noch ändert, während die Schlußfolgerungen aus den Experimentalergebnissen wieder auf Neutralsalzlösung bezogen werden.“ Köstlich, wie sie ihre chemische Ahnungslosigkeit selbst verraten! Das ist nicht diejenige Naivität, welche zur Forschung nötig ist; und diese Leute wollen den Analytikern von oben herab Ratschläge erteilen, als hätte man sie gefragt!

„Wir werden aber derartige Beobachtungen, die einfach übergegangen werden — um nach einer bestimmten Richtung hin beweisendes Material zu sammeln — noch vielfach vorfinden, namentlich bei der Deutung der so vielfach nach den Berechnungen sich ergebenden Unstimmigkeiten, wie sie, auf Grund einer falschen Voraussetzung, sich als im Widerspruch mit den zu beweisenden Theorien stehend, ergeben mußten, so daß mir ein derartiges Verfahren nach Durchsicht eines großen Litteraturmaterials später nichts mehr überraschendes bot.“

Pag. 370, Anmerkung: „Auf den auch aus anderen Gründen bedingten Wert aller solcher ‚durch Interpolationen‘ erhaltenen Werte ist ja auch andererseits genügend schon hingewiesen. Dies gilt denn

¹⁾ Und so etwas will die Analytiker belchren! O. H.

²⁾ Und auch der praktischen sowie der Pharmakologie, die — hoffentlich noch nicht zum Schaden der leidenden Menschheit — schon große Dosen von physikalischer Chemie eingenommen hat, ebenso der chemischen Mineralogie, Hydrologie etc., die sich alle schon stark in demselben ionisierten Fahrwasser befinden. O. H.

auch für die vielfachen, aus Kurvenkonstruktionen abgeleiteten Werte und Betrachtungen .“

Pag. 371: „Was die Untersuchungsmethode der Volumbestimmungen an sich anbetrifft, so ist dieselbe bei Gerlach eine für die damalige Zeit sehr genaue, die Gehaltsbestimmungen sind dagegen, auch schon für die damaligen Zeitverhältnisse und die zu jener Zeit schon erworbenen chemischen Kenntnisse sehr primitive zu nennen. Es ist doch ersichtlich, daß, wenn man die Gehalte immer aus den abgewogenen Mengen zu lösenden Salzes ableitet, niemals partielle Zersetzungen gefunden werden können, sobald immer das Gelöste mit dem zu Lösenden quantitativ als gleichwertig betrachtet wird. Einem solchem schroffen Unterschiede zwischen einerseits größter Genauigkeit im physikalischen Teile und ungenügender Kontrolle im chemischen Teile andererseits begegnet man in fast allen physikalischen Untersuchungen von Salzlösungen. Auf der einen Seite die genaueste Feststellung, Eliminierung und Berücksichtigung etwaiger Fehlerquellen im physikalischen Teil, auf der andern Seite fast vollständige Vernachlässigung der zu Gebote stehenden Hilfsmittel der quantitativen Analyse.“

Und das kommt daher, weil die Betreffenden von diesem zweiten, chemischen Teil nichts verstehen, ihn nicht ausführen können; dann sollen sie sich aber nicht für Chemiker, und gar die größten, halten und solche, die es wirklich sind, belehren wollen, sondern bei diesen selbst in die Schule gehen, um erst etwas Ordentliches zu lernen, bevor sie darüber urteilen und „reformieren“!

Pag. 388/9: „Erfreulich war es mir, daß Arndt (Charlottenburg) in der Diskussion über den Vortrag Buchners betreffend die Katalyse Gelegenheit genommen hat, offen zu erklären, . so muß man auf das allergenaueste präparativ und analytisch arbeiten und leider existieren heute nicht selten Arbeiten auf physikalisch-chemischem Gebiete, beidene auf die Grundbedingungen nicht genügend Wert gelegt ist, beidene man sagen muß, ihre Ergebnisse sind sehr zweifelhaft, weil in ihnen zu viel gerechnet und zu wenig analysiert wird.“ Auf Grund der vielen Tausende von mir nachgesehenen Bestimmungen ist das von Arndt Gesagte nur zutreffend, vielleicht sogar zu gelinde gesagt. So beherzigenswert denn auch die Worte von Bredig im Anschluß an die Ausführungen von Arndt sind, wenn er auf eine reinliche Scheidung dringt ‚zwischen physikalischen Chemikern, die wirklich physikalische Chemie anwenden auf die Erscheinungen, und Leuten, welche nur irrtümlich glauben, physikalische Chemie anzuwenden‘, so wird mir doch Herr Bredig aus dem Gebiet physikalisch-chemischer Untersuchungen (einschließlich der Gleichgewichtsbestimmungen, Isothermenbestimmungen usw.), bei welchen Salzlösungen in irgend einer Form mit das Versuchsmaterial bilden, keine Analyse in den Veröffentlichungen angeben können, welche, auch entsprechend der berechtigten Forderung von Arndt, befriedigende Bestimmungen beider Komponenten enthält, nach welchen sich die Äquivalenz von Basis und Säure im ‚Gelösten‘ unanfecht-

bar ergibt. Ich selbst habe eifrig nach solchen Analysen gesucht, ich habe keine finden können.“

Pag. 396/7: „Es sind von mir bis jetzt über 20.000 (Zwanzigtausend) Einzelbestimmungen physikalisch-chemischer Untersuchungen an Salzlösungen in den Originalmitteilungen nachgesehen und zwar, außer den physikalischen Eigenschaftsbestimmungen an Neutralsalzlösungen selbst, eine größere Zahl von Gleichgewichtsuntersuchungen, die ja auch zum Teil recht merkwürdige Schlußfolgerungen ergeben haben, ferner kamen dazu solche Arbeiten physikalischen Inhalts, bei welchen gleichfalls eine genaue Kontrolle der Zusammensetzung vorausgesetzt werden mußte; hierher gehören die Untersuchungen über die Schmelzung, Dehydratation und Hydratation der Salze, Überführungsbestimmungen, Herstellung von Kolloiden usw.

In dieser großen Zahl von Untersuchungen sind nun nach den Originalmitteilungen nachweisbar die allermeisten Lösungen ohne jede vorhergehende chemische Analyse derselben benutzt worden Der Zeitabstand, auf welchen sich diese große Zahl durchgehener Bestimmungen verteilt, umfaßt die Zeit der 50er Jahre bis heute . . .“

Pag. 424/6. „Dazu möchte ich bemerken, daß mit vielen deutschen auch eine große Zahl anderer Chemiker die Ehre teilen, gegenüber einer Anzahl von mathematischen Ergebnissen diese gerechtfertigte Zurückhaltung zu bewahren, eine Zurückhaltung, die durchaus nicht der Unterschätzung mathematischer Beweisführung überhaupt entspringt, sondern in dem Mißtrauen besteht gegenüber den Voraussetzungen, auf welche sich manche dieser Beweisführungen aufbauen.“ „Welchen Endzweck also so geistreiche mathematische Deduktionen haben sollen, wie dieselben einer Nutzenanwendung fähig sein sollen, wenn von Realitäten ausgegangen wird, die tatsächlich nicht bestanden, sondern nur stetig sich verändernde Bruchteile davon vorhanden sind, ist mir nicht verständlich. Sind die gegeben angenommenen Größen in den Formeln falsch, so ist es die Formel selbst auch.“

Pag. 432: „Alle diese Folgerungen und Behauptungen . . . sind nun unzutreffend und haben eine Anzahl von Unstimmigkeiten bei der Feststellung und Vergleichung physikalischer Eigenschaften verschiedene Erklärungen gefunden — die selbstverständlich nicht auf Abweichungen in der Zusammensetzung sondern auf Wirkung verschiedener Kräfte innerhalb des Gelösten zurückgeführt wurden, Erklärungen mit Nebenhypothesen, Einfügung von Faktoren oder Koeffizienten, die statt zu klären, ein immer mehr sich trübendes und zusammengesetztes Bild über den Zustand in Lösung hinterlassen haben.“

Pag. 466/7: „Bei der Zunahme der Verfeinerung physikalisch-chemischer Methoden hätte die Notwendigkeit genauer analytischer Bestimmungen eigentlich ganz selbstverständlich sein müssen, da für jede Untersuchung eine gewisse gegenseitige Genauigkeit in allen Teilen derselben selbstverständlich ist. Dies hätte dann, wenn wir die große Zahl beteiligter Arbeitskräfte in Betracht ziehen, vielleicht sogar dahin geführt, auch den analytischen Methoden von Fall zu Fall eine gesteigerte Aufmerksamkeit zuzuwenden, so daß diese Methoden, ebenso

wie die so schön bis jetzt ausgebildeten physikalischen Methoden, nur Vorteil davon ziehen konnten. Bunsen war ja auch hier nach beiden Richtungen hin vorbildlich.

Warum dies nicht geschehen und den analytischen Bestimmungsmethoden eine so große Vernachlässigung zuteil wurde, das wird aus der ganzen Art der Behandlung der Beweisführungen ersichtlich.

Eine eigentümliche Wahrnehmung drängt sich nämlich beim Studium aller Untersuchungen über Eigenschaftsbestimmungen an Salzlösungen dem Leser auf, das ist das methodische Anpassungsvermögen an alle erhaltenen Unstimmigkeiten, für welche schnell in einem oder anderen Sinne eine Erklärung geschaffen wird, die aber niemals das Konzentrationszeichen tangieren darf.

Während man sonst gewohnt war, sobald das Experiment Zahlenwerte lieferte, die nicht der Theorie entsprachen, die Theorie für fehlerhaft zu erklären, sind die bei physikalisch-chemischen Untersuchungen auftretenden Unstimmigkeiten sogar mit als Beweismaterial herangezogen und das Auftreten derselben Unstimmigkeiten bei den Bestimmungen nach verschiedener Richtung hin als ganz besonders bestätigend für die zu beweisende Hypothese oder Theorie betrachtet worden. Auf Grund dieser Unstimmigkeiten hat man Feinheiten innerhalb des Gelösten zu entdecken geglaubt, die sehr geistreich erdacht, allerdings alles erklären, wenn eine Abweichung der Versuchszahlen von dem zu Beweisenden, Berechneten — beobachtet wird. Dahin gehören die verschiedenen Formen der Kondensationen im Gelösten als Hydratationen, deren Größe sogar bestimmt wurde, Kondensationen von Ionen (*Ba*) und die neben den freien Ionen wiederum geschlossenen Molekularkomplexe usw.“

Verweisen möchte ich auch auf das Nachwort von Jordis zu einer seiner Arbeiten (Bd. 77, pag. 260/1), das für Lehrende wie auch Lernende sehr beachtenswert wäre.

So sehen also die „wissenschaftlichen Grundlagen“ der Chemie aus, mit welchen man uns beglücken wollte! Das Mißtrauen, welches die praktischen Chemiker aus instinktivem Gefühl der physikalischen Chemie entgegenbrachten, die noch immer breit und aufgebläht auf der Oberfläche schwimmt, als wäre gar nichts geschehen, ist als vollständig gerechtfertigt erwiesen worden; und es zeigte sich, daß nichts getan ist, wenn immer von „voraussetzungsloser Wissenschaft“ geredet wird und dabei die ärgsten Versündigungen gegen die allerersten Erfordernisse wahrhaft wissenschaftlicher Forschung begangen werden, weil gerade diejenigen Theoretiker, welche uns am meisten über diese unerläßlichen Vorbedingungen belehren wollen, selbst am ärgsten dagegen verstoßen. Ostwald ist dafür ein typisches Beispiel. Manche seiner Aussprüche, welche, ohne daß er selbst es weiß, die physikalische Chemie vollständig verurteilen, sind sehr treffend (siehe die Zitate bei Hensgen); aber bei seinen eigenen Untersuchungen und seiner Beurteilung der Ionentheorie hat er sich nicht danach gerichtet.

Man kann endlich wieder frei aufatmen darüber, daß dieser Alp, der so lange auf der Chemie und teilweise auch Technologie lastete und durch seine dogmatischen Hypothesen sie gänzlich zu erdrücken

drohte, wenigstens sachlich von ihr genommen ist und daß dieser ganze dürre Seitenast, der sich für den blühenden Baum selbst hielt, gründlich abgesägt wurde.

Aus obigem ist aber auch ersichtlich, daß wenn die Ionentheorie auch alle Fälle, die man ihr entgegenhält erklären könnte, dies gar nichts für ihre Richtigkeit beweisen würde, denn „erklären“ kann man immer alles wie man will, auf sehr verschiedene Arten, wenn man entsprechende Hilfshypothesen und Ausreden herbeizieht, es handelt sich aber darum, ob man beweisen kann, daß eine bestimmte Erklärung richtig sei; dem hat sich die Ionentheorie aber stets entzogen, und daß auf die so bedeutenden Arbeiten von Hensgen nichts erwidert wurde von ihrer Seite, beweist nicht Erhabenheit, wie manche glauben, sondern Unfähigkeit. In der Chemie hat man, im Gegensatz zur Physik nichts Bestimmtes zu „erwarten“, auch nicht das Denken als Ersatz empirischer Forschungsmethoden zu verwenden und sich in acht zu nehmen, nicht der Mathematik, besonders der höheren, zu verfallen mit dem Aberglauben, daß eine mathematische Ableitung schon bloß deshalb, weil sie mathematisch ist, auch sachlich richtig sein müsse, denn damit kommt man zu größten Irrtümern; sondern man hat zu untersuchen, sonst zeigt man nur, daß man von der Eigenartigkeit, welche im Wesen aller Chemie liegt — daß Vorgänge anders eintreten als das Denken es erwartet — nichts versteht. Im Interesse der Chemie wäre es sehr zu wünschen, daß der Schreibtisch-Analytiker und chemischen Spekulant wieder weniger würden, und daß ihre „Lust zu fabulieren“ sich in Interesse am chemischen Experiment verwandeln würde; wenn nicht, so mögen sie sich für ihre oratorischen Übungen ein anderes Publikum suchen, wir Analytiker haben es schon längst satt unter dem Titel höherer neuer Wissenschaft mit mitleidsvoll herablassender Miene entweder Unrichtiges oder Altbekanntes vorgesetzt zu bekommen.