

JACOBUS HENRICUS VAN 'T HOFF.

Wenn nach einem zerstörenden Elementarereignisse, einem Gewittersturm, einem Erdbeben, einer Sturmflut, das erste Gefühl der Hilflosigkeit gegenüber den unwiderstehlichen Gewalten der Natur vorübergegangen ist, dann sammeln sich die Zurückgebliebenen an den Trümmern ihrer einstigen Habe, um zu ermessen, was verloren ist, und was gerettet werden konnte. Denn die Gegenwart läßt sich ihr ungeheures Recht nicht rauben: sie gestattet nicht tatenlose Trauer und widerstandslose Unterwerfung unter das Schicksal, das doch in letzter Linie ebenso als ein Naturgeschehen gewertet werden muß, wie alle die friedlich-glückliche Existenz vorher. So sind auch wir heute versammelt, um uns zu sammeln, um uns zu besinnen nach dem schneidenden Schmerz über den Verlust, den wir so lange schon hatten befürchten müssen, und an dessen Möglichkeit zu glauben sich doch keiner von uns entschließen konnte. Vergeblich sagen wir uns: das, was er der Menschheit geleistet, ist so groß und mannigfaltig, daß nicht nur sein Andenken, sondern auch seine lebendige Wirkung für unabsehbare Zeiten gesichert ist. Wir haben alle das bestimmte Gefühl, daß wir nicht nur um die Schätze trauern, die er vielleicht bei längerem Leben noch uns und vielen Geschlechtern nach uns geschenkt haben würde. Denn wir wissen: die Menschheit weiß solche Schätze auch unabhängig von der einzelnen Persönlichkeit zu finden, und wenn vielleicht auch nicht sobald ein einzelner kommen wird, dessen Hand so stark und dessen Geist so klar ist, daß er die Arbeit im Sinne und mit dem Erfolge des dahingeshiedenen Meisters wird ausführen können, so ist doch wiederum die Kraft der Gesamtmenschheit der des einzelnen stets weit überlegen, so hoch dieser auch stehen mag. Also in dem Gefühl dieses Verlustes liegt die Ursache unserer Trauer nicht, denn dieser Verlust ist wohl schwer, aber nicht unersetzlich. Sie liegt vielmehr in dem Verluste dessen begründet, was einzig und unersetzlich an dem dahingeshiedenen Freunde war. Kann das Werk auch durch andere, durch die vereinte Kraft vieler geleistet werden, so bleibt uns doch die Persönlichkeit für immer genommen, die hinter und über dem Werke stand. Und um von



J. Meissenbach & Co.

Hel. u. impr. Meissenbach Riffarth & Co., Berlin.

dieser Persönlichkeit so viel für uns und unsere Nachfahren zu retten und zu erhalten, als sich retten und erhalten läßt, haben wir uns vereinigt. In möglichst eindringlicher Weise wollen wir uns zu gegenwärtigen suchen, was er gewesen ist, und noch mehr, wie er gewesen ist. Und nicht nur uns, die wir seine Persönlichkeit erlebt haben, wollen wir die Erinnerung an ihn so scharf und dauernd wie möglich einprägen, auch unsern Nachfahren wollen wir versuchen, soviel von ihr zu übermitteln, als sich irgend tun läßt. Indem wir uns so an ihm und in seinem Sinne betätigen, indem wir das Eigenste seines Wesens herauszuheben suchen, werden wir auch wieder den Weg finden aus niederdrückender Trauer in den hellen Tag bewußter Arbeit.

Mir, dem das dankbar empfundene Vertrauen der Kollegen und Fachgenossen einen so wesentlichen Teil an dieser Aufgabe zugewiesen hat, drängt sich naturgemäß das Gefühl der Verantwortlichkeit für den Inhalt dieser Stunde in erster Linie auf. Ich bin mir bewußt, daß die Linien, in denen das Bild des dahingegangenen Freundes sich mir darstellt, und in denen ich es demgemäß Ihnen zeichnen werde, dazu bestimmt sind, nicht nur den heute Versammelten das allmählich abklingende Nachbild jenes großen Mannes herzustellen, sondern auch dazu, vielen, die das Glück persönlicher Berührung mit ihm nicht genossen haben, den Anteil menschlich-persönlicher Mitempfindung und Liebe zu vermitteln, in dem wir einen wesentlichen Teil seiner Dauerwirkung, seiner Unsterblichkeit erkennen. Das Gefühl dieser Verantwortlichkeit ist um so größer, als ich weiß, daß es sich hierbei gerade um den flüchtigeren, in seiner Gesamtheit unfaßbaren Anteil dieser Gestalt handelt, um das eigentlich Persönliche. Seine wissenschaftlichen Arbeiten stehen da, wie er sie der Mit- und Nachwelt bereitet hat: gerundet in der äußeren Darstellung, unerschöpflich reich in ihren inneren Konsequenzen, ein objektives Monument seines großen Geistes. Aber der Untergrund, aus dem dies alles erwachsen ist, die inneren Faktoren des Fühlens und Denkens, welche das Werk gerade so gestaltet haben, wie es nun vor uns steht, dieses eigentliche Leben eines Geistes, der um so viele Haupteslängen seine Umgebung überragt hat — alle diese geheimnisvollen Dinge aufdecken zu wollen, ist eine Aufgabe, gegenüber der es Vermessenheit scheint, an ihre Lösung nur zu denken. Und dennoch muß sie in die Hand genommen werden. Wir können ja nicht dem Sturme Halt gebieten, der zerstörend über unser Haus und unseren Garten dahinfährt, und müssen leiden, daß er Unersetzliches vernichtet. Aber nachdem er vorübergedonnert ist, wird es uns zur Pflicht, das zu sammeln und zu ordnen, was er uns noch gelassen hat, und dieser Pflicht will ich so

getreu und sorgsam nachkommen, als ich vermag. Und das Bewußtsein, daß ich nicht allein solche Arbeit zu tun und solche Verantwortung zu tragen habe, sondern daß von der erfahrenen Hand eines seiner nächsten Schüler und Freunde, der durch Heimat und Sprache in den Stand gesetzt ist, die Arbeit mit besonderem Erfolge auszuführen, eine monumentale Biographie des Meisters in Vorbereitung genommen ist, erleichtert mir wesentlich die Last der Verantwortung und ermöglicht es mir gleichzeitig, das Schwergewicht der heutigen Betrachtung nach der Seite zu verlegen, die uns allen am meisten am Herzen liegt, auf die Schilderung der inneren Persönlichkeit.

Die äußeren Lebensverhältnisse sind bereits so häufig geschildert worden, daß es nur weniger Worte bedarf, um sie in die Erinnerung zurückzurufen. Jacobus Henricus van 't Hoff ist in Rotterdam am 30. August 1850 geboren. Sein Vater war praktischer Arzt, dessen Voreltern in einem Dorfe de Grote Lindt in der Nähe von Rotterdam in angesehener Stellung ansässig gewesen waren. Seine Mutter, geborene Kolff, stammte aus einer Kaufmannsfamilie. Mir persönlich sind beide in ihrem holländisch-behaglich eingerichteten Hause, in das mich der Sohn im Jahre 1890 gelegentlich einer gemeinsamen Reise nach England eingeführt hatte, noch in guter Erinnerung: der Vater rüstig trotz seiner weißen Haare dem anstrengenden Berufe nachgehend, die Mutter gütig-hausmütterlich um unser leibliches Wohl besorgt. Beim Mittagsmahl wurde nach alter Landessitte der stattliche Braten auf der erhöhten Platte durch eine unter schweeweißer Asche glimmende Torfkohle warm erhalten.

Jacob Heinrich erhielt eine sehr sorgfältige Erziehung, die insbesondere von dem schematisierenden Einflusse des üblichen Mittelschul-Unterrichts tunlichst frei gehalten wurde. Nachdem er seine Kinderjahre teilweise bei seiner Großmutter in Middelharnis verbracht hatte, wo er den Kindergarten besuchte, brachten ihn die Eltern in Rotterdam in der Privatschule des Hrn. Delfos unter, wo ihm eine wohlthuend persönliche Erziehung zuteil wurde. Demgemäß können wir auch in diesem Falle die sehr allgemeine Erscheinung beobachten, welche sich bei den künftigen großen Männern mit aller Deutlichkeit stets in der Jugend erkennen läßt, nämlich die Frühreife oder besser gesagt, die Frühzeitigkeit bestimmter Interessen und Begabungen. Wir erfahren von eifrigen Bestrebungen auf den verschiedensten Gebieten der Naturwissenschaft: neben der Aufsuchung und Sammlung von Insekten und Pflanzen sind es besonders auch chemische Experimente, die den Knaben beschäftigen, und für deren Ausführung er eine Gruppe gleichgesinnter Kameraden zu versammeln wußte. Auch zur Beschaffung der nötigen

Mittel für die Experimente, gegen deren allzuweite Ausdehnung die Mutter vermutlich sehr naheliegende Einwendungen zu erheben hatte, wußte sich der junge Chemiker besondere Wege ausfindig zu machen.

Diese ausgesprochenen Neigungen wirkten nun auch als Schutzengel über dem jungen Geist, als es sich um die Frage seiner weiteren Schulbildung handelte. Angesichts der Familientradition wurde eine juristische Ausbildung mit Hinblick auf eine spätere Tätigkeit im Verwaltungsdienste von dem vorsorglichen Vater ins Auge gefaßt, während der Sohn durchaus eine naturwissenschaftliche Entwicklung wünschte, für welche es damals kaum irgendwelche Aussicht auf einen angesehenen bürgerlichen Beruf gab. Schließlich einigten sich beide Teile auf eine Art von Mittelweg, indem der Sohn sich für die technische Hochschule bestimmte. Damit war auch die Wahl der mittleren Lehranstalt entschieden: die höhere Bürgerschule, unserer Oberrealschule vergleichbar (also ohne Latein-Unterricht), nahm den hochbegabten Schüler auf, der alsbald die Eintritts- und Übergangsprüfungen der vier unteren Klassen erledigte und (unter einiger Behinderung durch Sprachenlernen) die beiden noch ausstehenden in der vorgeschriebenen Zeit durchmachte, so daß er in seinem siebzehnten Lebensjahre als reif zur technischen Hochschule entlassen werden konnte. Das Abgangszeugnis war ihm mit der Note Eins erteilt worden; wir erkennen somit in diesem Falle nichts von dem Kampfe mit der Schule, der sonst ein selten fehlender Bestandteil der Jugenderlebnisse künftiger großer Naturforscher ist. Die Ursache ist natürlich in diesem Falle die, daß der Unterricht in der »höheren Bürgerschule« den Bedürfnissen des werdenden Naturforschers sehr viel vollkommener entsprach, als dies beim Latein-Gymnasium der Fall ist, mit dem die anderen künftigen Forscher meist zu kämpfen hatten.

So bezog er als »Technolog« in sehr jugendlichem Alter die Hochschule und widmete sich mit Eifer den vorgeschriebenen Studien. Aber nicht nur den Unterricht, auch die künftige praktische Betätigung wollte er kennen lernen. Darum machte er während der Ferien eine Kampagne als Zuckerchemiker mit. Das Ergebnis dieses Experiments war unbedingt entscheidend: auf derart stumpfsinnige Weise wollte er sich das Leben keinesfalls verderben. So lag er noch als Delfter Technolog seinem Vater an, ihm das Studium der mathematischen und Naturwissenschaften an der Universität Leiden zu gestatten. Er erhielt dies zugestanden, doch nur unter der Bedingung, daß er seine Studien in Delft vorher beendigen solle. Das ließ er sich nicht zweimal gesagt sein: binnen zwei Jahren hatte er alles erledigt, was zu leisten war, und bestand das vorgeschriebene Abgangsexamen, um nun unbehindert im offenen Wasser der Wissenschaft schwimmen zu können.

Diese zwei Delfter Jahre scheinen von äußerst konzentriertem geistigen Leben ausgefüllt gewesen zu sein. Hier absolvierte er nicht nur die vorgeschriebenen Kurse, wenn auch anscheinend in ziemlich freier Weise, sondern er erwarb sich durch das eifrige und hingebungsvolle Studium der »Philosophie positive« von Auguste Comte die Grundlagen seiner wissenschaftlichen Weltansicht, bereicherte seinen Anschauungskreis durch das Studium wissenschaftsgeschichtlicher und biographischer Werke, experimentierte sowohl in der Anstalt wie zu Hause in Chemie und Naturwissenschaften und fand daneben noch Zeit, sich mit leidenschaftlicher Hingabe der Kunst des Schreinerns zu widmen. Ob er es hierin zu hervorragenden Leistungen gebracht hat, scheint von der Geschichte nicht überliefert zu sein. Bezüglich der Experimente galt er unter seinen Studien-genossen nicht für hervorragend geschickt: ein Urteil, das auch noch später in anderen Unterrichtslaboratorien, die er besucht hatte, über ihn gefällt wurde. Die Originalität seines Denkens ist dagegen bereits damals auf das Unverkennbarste zutage getreten.

Wenn auch nach der Erledigung des Technologen-Examens die väterliche Einwilligung zum Universitätsstudium nunmehr nicht ausblieb, so entstand doch eine andere Schwierigkeit durch die vorhandenen obsoleten Bestimmungen über die Kenntnis der klassischen Sprachen für die Zulassung zur Universität. Indessen entging der werdende Forscher der Gefahr, kostbare Zeit für das zwecklose Erlernen dieser toten Idiome zu verlieren, durch ein Zusammentreffen glücklicher Umstände. Außer ihm befand sich ein anderer junger Delfter Technolog in derselben Lage, dessen anscheinend besonders einflußreicher Vater eine ministerielle Erlaubnis durchzusetzen wußte, daß solche absolvierte Technologen, welche ihre Studien auf der Universität fortzusetzen wünschten, dort ohne weitere Prüfung aufgenommen werden sollten. Wie sehr eine solche Bestimmung gerechtfertigt war, erwies sich alsbald dadurch, daß van 't Hoff das Kandidatexamen, für welches eine dreijährige Studienzeit vorgesehen war, binnen eines Jahres mit bestem Erfolg bestand. Er war damals gerade 20 Jahre alt.

In Leiden hielt es ihn dann nicht länger; anscheinend war dem drängenden Forschergeiste, der sich eben entwickeln wollte, das Leben dort nicht lebendig genug. Er ging deshalb nach Bonn, von wo der schnell aufgegangene Stern August Kekulé's mit unerhörtem Glanz über alle Lande der Chemie strahlte und deren Jüngern neue Gebiete des Denkens und Forschens beleuchtete. Hier trat er in einen Kreis enthusiastisch lebendiger junger Chemiker ein, von denen viele sich hernach einen ausgezeichneten Namen in der Wissen-

schaft gemacht haben. Den lebhafteren Fachgenossen scheint der überaus jugendliche Holländer mit seinem seltsamen Wesen und seiner anscheinenden manuellen Ungeschicklichkeit im Laboratorium nicht sonderlich imponiert zu haben; wenigstens sind mir hernach gelegentlich Ausdrücke des Erstaunens darüber zu Ohren gekommen, daß gerade dieser Mensch etwas Grundlegendes sollte gemacht haben. Indessen bearbeitete er wie jeder andere das »Thema«, das ihm der Professor gegeben hatte, und veröffentlichte im folgenden Jahr eine kleine Abhandlung über eine neue Synthese der Propionsäure. Von der Meisterschaft, die der junge Autor in kürzester Frist bewähren sollte, läßt sich hier noch nichts erkennen.

Von Bonn wendete sich van 't Hoff nach Utrecht, um den zweiten Teil der vorgeschriebenen Prüfungen, das Doktorexamen, zu bestehen. Hernach reiste er nach Paris, wo er im Laboratorium eines anderen großen Lehrers, Adolph Würtz, arbeitete. Von dessen besonderer Arbeitsrichtung läßt sich indessen in der Gedankenwelt des jungen Chemikers nicht eben viel entdecken; desto mehr von der eines anderen ausgezeichneten Pariser Gelehrten, Louis Pasteur.

Tatsächlich dürfen wir in der alsbald zu besprechenden ersten Meisterleistung des zur Selbständigkeit erwachten Forschers eine Art Synthese von Kekulé und Pasteur erblicken. Von dem ersten hat van 't Hoff die konkrete Anschauung der gegenseitigen Bindung körperlich gedachter Atome gewonnen, von dem zweiten den Begriff der molekularen Asymmetrie. Bei beiden älteren Forschern lassen sich sogar Ansätze zu der Gedankenbildung nachweisen, durch welche van 't Hoff seinen Ruhm begründet hat; bei keinem aber reichte nach den vorausgegangenen bahnbrechenden Leistungen der Mut des Denkens soweit, daß auch noch dieser vorliegende Berg genommen werden konnte. Vielmehr war es dem jugendlichen Wagemut des 22-jährigen Studenten vorbehalten, den entscheidenden Schritt zu tun: Kekulé's atomistische Struktursymbole nach der dritten räumlichen Dimension auszudehnen und gleichzeitig zu erkennen, daß hierbei eine Anschauung für die bis dahin nur begrifflich bestehende molekulare Asymmetrie Pasteurs gewonnen werden konnte. Dies geschah im September 1874.

Es heißt nicht van 't Hoff's Verdienst verkleinern, sondern vielmehr es deutlich machen und es daher in seiner ganzen Größe hervorheben, wenn ich erwähne, daß der Gedanke damals in der Luft lag, und daß z. B. im Dorpater Universitätslaboratorium, in welchem ich mich zu meinen ersten wissenschaftlichen Arbeiten vorbereitete, gelegentlich auch von Strukturformeln im Raume die Rede war.

Jenes Laboratorium war damals ganz und gar anorganisch, »als wären wir alle im Sauerstoffstrom ausgeglüht worden«, wie gelegentlich ein Fachgenosse bemerkte, und die moderne organische Chemie wurde unter Führung des genial-einseitigen Lemberg als schematisch und gedankenlos verachtet. So liebte Lemberg insbesondere das Argument zur Geltung zu bringen, daß es mit den Strukturformeln schon deshalb nichts sein könne, weil ja doch offenbar die Molekeln räumliche Gebilde sind und daher durch die Schemata in der Papierebene gar nicht sachgemäß dargestellt werden könnten. Den Schritt von der Kritik zum schöpferischen Gedanken hat Lemberg allerdings nicht getan, und daher ruht das ganze Verdienst in der Angelegenheit bei dem oder vielmehr bei denen, welche diese gedankliche Schöpfung vollbracht haben.

Die erste Mitteilung seines Gedankens an die wissenschaftliche Welt machte van 't Hoff in einer kleinen holländisch erschienenen Broschüre unter dem Titel: Vorschlag zur Ausdehnung der gegenwärtig in der Chemie gebrauchten Strukturformeln in den Raum, nebst einer damit zusammenhängenden Bemerkung über die Beziehung zwischen dem optischen Drehvermögen und der chemischen Konstitution organischer Verbindungen.

In diesem Titel kommt bereits das zur Geltung, was das Entscheidende in dem neuen Gedanken ausmacht. Es handelte sich nicht um eine neue Hypothese, die dasselbe, was diese früheren geleistet hatten, in einer anderen Form auch zum Ausdruck brachte, sondern um die Einbeziehung von Tatsachen in das begrifflich gedeckte Gebiet, die bis dahin überhaupt noch nicht von der Strukturlehre ergriffen worden waren. Diese Tatsachen waren zwei: einerseits das optische Drehvermögen und andererseits die Isomerien von dem Typus Maleinsäure-Fumarsäure. Man muß die chemischen Lehrbücher aus jener Zeit aufschlagen und sich überzeugen, wie diese Fälle damals verschämterweise in einen Anhang verwiesen wurden, da man sie einerseits nicht erklären und einordnen, andererseits aber als wohlbekannte Tatsachen doch nicht übergehen konnte, um den Eindruck davon zu haben, wie kräftig jener begriffliche oder systematische Fortschritt damals in das Denken der Chemiker eingriff.

Es ist bekannt, daß van 't Hoff nicht der einzige gewesen ist, der durch das Schema der räumlichen Asymmetrie Ordnung in die vorhandenen Tatsachen gebracht hat. Ein ebenso jugendlicher französischer Forscher Le Bel hatte gleichzeitig und unabhängig den gleichen Gedanken gefaßt und in sehr allgemeiner und sachgemäßer Weise ausgedrückt. War der schöpferische Akt bei beiden gleich

gewesen, so bewährte sich doch van 't Hoff in der Folge durchaus als der fruchtbarere Systematiker in der Anwendung, der den Gedanken bis in seine letzten Konsequenzen verfolgte, während andererseits Le Bel durch feine und schwierige Experimentaluntersuchungen sich um die erfahrungsmäßige Fundierung des Prinzips erfolgreich bemüht hat.

Auch persönlich gibt van 't Hoff an, unmittelbar durch die Bemerkung von Wislicenus über die von ihm angegebene Isomerie der Milchsäure: »Die Tatsachen zwingen dazu, die Verschiedenheit isomerer Moleküle durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raume zu erklären« zu seinen Überlegungen veranlaßt worden zu sein. Während es aber dort bei der Forderung einer solchen Ausdehnung geblieben war, brachte van 't Hoff die Erfüllung.

Die Begründung des Gedankens war von genialer Einfachheit. Unter der Voraussetzung, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffs gleich sind, bestehen nur zwei Möglichkeiten für die räumliche Anordnung derselben: an den Ecken eines Quadrats oder eines Tetraeders. Die Entscheidung zwischen beiden kann durch die Anzahl der (gewöhnlichen) Isomeriefälle erbracht werden, welche das eine und das andere Schema ergibt. Im ersten Falle bedingen die Fälle $\text{CH}_2(\text{R})_2$, $\text{CH}_2\text{R}\text{R}_1$ und $\text{CHR}_3(\text{R})_2$ je zwei, $\text{CHR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ und $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ je drei Isomeren; »eine Anzahl, welche ersichtlicherweise die der wirklich bekannten übertrifft«. Das tetraedrische Schema bedingt dagegen überhaupt nur einen Isomeriefall, nämlich für $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$, und dieser ist von ganz besonderer Art. Ein solches »asymmetrisches Kohlenstoffatom« (der Name tritt bereits in der holländischen Erstlingschrift auf) bildet nämlich zwei Formen, die sich zu einander spiegelbildlich verhalten, was in keinem anderen Isomeriefall eintritt, und die dieser Besonderheit entsprechend auch eine besondere Eigentümlichkeit haben müssen. Als solche wird die optische Aktivität erkannt, und es wird nachgewiesen, daß die als optisch-aktiv bekannten Stoffe sämtlich (mindestens) ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Die Aktivität erhält sich in den Abkömmlingen, solange das asymmetrische Kohlenstoffatom bestehen bleibt, und verschwindet mit diesem.

Die Umkehrung des Satzes läßt sich dagegen nicht durchführen. Als Erklärung betrachtet der junge Autor folgende Möglichkeiten: a) Kompensation der Drehung durch die Anwesenheit gleicher Mengen gleich stark entgegengesetzt drehender Isomerer. b) Schwache Drehung, die sich der Beobachtung entzieht. c) Eventuell ist außer der Asymmetrie noch ein von der Natur der Substituenten abhängiger Faktor maßgebend. Die spätere Entwicklung der Angelegenheit hat

bekanntlich erwiesen, daß der Satz sich wirklich insofern umkehren läßt, als nur der unter a) angegebene Fall eine scheinbare, d. h. voll erklärliche Ausnahme ergibt.

Demgemäß stellen sich bei gesättigten Verbindungen die vorhandenen Möglichkeiten als die der geometrischen Isomerie heraus. Bei ungesättigten wird der Fall chemischer Isomerie erkannt, der eintritt, wenn zwischen den vier Substituenten gleichzeitig R_1 von R_2 und R_3 von R_4 verschieden sind, wobei R_1 und R_3 oder R_2 und R_4 gleich oder verschieden sein können. Dies ist der Fall der Fumar- und Maleinsäure. Auch hier hat die Zukunft nichts an den damaligen Feststellungen zu ändern gehabt. Ebenso daran, daß bei dreifacher Bindung die räumlichen Formeln nichts von den ebenen Verschiedenes ergeben.

Der junge Forscher fand vermöge eines günstigen Schicksals, das ihm immer treu geblieben ist, alsbald freundliche Aufmerksamkeit für seinen Gedanken. Sein ausgezeichnete Landsmann Buys-Ballot veranlaßte ihn zu einer öffentlichen Diskussion im Maandblad voor Natuurwetenschappen über die wesentlichen Punkte der neuen Auffassung und lenkte so die Aufmerksamkeit der holländischen Gelehrtenkreise auf den merkwürdigen Doktoranden. Eine französische Ausgabe, die im folgenden Jahre veranstaltet wurde, kam dann Johannes Wislicenus vor Augen, der gleichfalls zu denen gehörte, welche die Ausdehnung der Strukturformeln in den Raum zwar erwogen, nicht aber begrifflich ausgeführt hatten. Er veranlaßte seinen Assistenten Herrmann, die Schrift ins Deutsche zu übersetzen, und wies in einer Einleitung auf die große Bedeutung ihres Inhalts hin. Trotz dieser Hilfe wäre die Arbeit aber vielleicht doch in dem Meere der tagtäglich erscheinenden chemischen Literatur wieder untergetaucht, bevor sie ihre Wirkung ausgeübt hatte, wenn nicht ein außerordentlich grober Angriff durch Hermann Kolbe erfolgt wäre, der sich damals ähnlich dem alternden Berzelius, aber mit geringerem Recht, zum getreuen Eckart der organischen Chemie ernannt hatte und dies selbstgewählte Amt mit mehr Eifer als Erfolg ausübte. Hierdurch wurden viele veranlaßt, das mit so schwerem Geschütz »vernichtete« Schriftchen sich anzusehen, und wenn nach außen anscheinend Kolbe Erfolg gehabt zu haben schien, da sich zunächst keine Stimme mehr zur Verteidigung erheben wollte, so war doch innerlich das Entgegengesetzte eingetreten. Der Gedanke war mit seinem Nährboden, der fortschreitenden Experimentalwissenschaft, wie sie sich unter den Händen und in den Köpfen der Forscher gestaltete, in dauernde Berührung gekommen und konnte unwiderstehlich seine Fruchtbarkeit beweisen. Fast gegen ihren eigenen Willen wurden

einzelne zur Überzeugung von der Angemessenheit des Gedankens gebracht. Zu den ersten, welche sich derart von der Fruchtbarkeit dieser kühnen Idee überzeugten, gehörte unser unvergessener Freund Hans Landolt, der beste Kenner des optischen Drehvermögens, dessen sachliche und tiefgreifende Kritik den größten Einfluß ausübte. Schon sehr früh pflegte er in seinen Vorlesungen die asymmetrischen Kohlenstoffatome der Weinsäure durch ein großes Modell darzustellen, und ich erinnere mich meiner Überraschung, als ich diesen nüchternen Forscher von warmer Begeisterung für den neuen Gedanken erfüllt fand, der mir vorher nur in Kolbes abschreckender Beleuchtung bekannt geworden war.

Einstweilen handelte es sich indessen für den jungen Forscher, der sich erlaubt hatte, die Chemie zu reformieren, bevor er den Doktorgrad erworben hatte, um die Erledigung der Leistungen für die Erlangung dieser Eintrittskarte in die wissenschaftliche Arbeitsgemeinschaft. Die Dissertation hatte den Titel: Beiträge zur Kenntnis der Cyanessigsäure und Malonsäure. Sie war demnach aus dem Stoffgebiet gewählt, das in den Laboratorien geläufig war, in denen er seine Wanderjahre verbracht hatte, und hat weitere wissenschaftliche Folgen nicht gehabt. Merkwürdigerweise wurde das Diplom trotz der chemischen Dissertation für Mathematik und Physik ausgestellt: ein Vorzeichen dafür, daß er die Verbindung dieser Wissenschaften mit der Chemie zum eigentlichen Inhalt seines wissenschaftlichen Lebens machen sollte. Und zwar handelt es sich nicht um ein äußeres, sondern durchaus um ein inneres Zusammentreffen. In seiner Eintrittsrede bei der Aufnahme in die Preußische Akademie der Wissenschaften hat van 't Hoff als reifer Forscher die beiden Gebiete: Chemie und Mathematik als diejenigen bezeichnet, welche ihm von Anfang an das lebhafteste Interesse eingeflößt hatten.

Nach erledigter Promotion sah sich van 't Hoff nach einer wissenschaftlichen Stellung um, ohne sie zunächst finden zu können. Um die Wartezeit sachgemäß auszufüllen, ging er wieder nach Utrecht, wo er Privatunterricht gab und gleichzeitig im Universitätslaboratorium experimentell arbeitete. Die Gegenstände dieser Untersuchungen waren teils Fortsetzungen der organischen Arbeiten, teils wurden sie durch einzelne Punkte seiner Theorie hervorgerufen; namentlich handelte es sich um die Frage nach der optischen Aktivität einzelner organischer Verbindungen, bei denen Widersprüche mit der Theorie sich zu zeigen schienen. Indessen läßt sich hier keine größere zusammenhängende Arbeit erkennen. Dagegen fällt in diese Zeit eine äußerst intensive innere und systematische Denkarbeit, welche einige Jahre später in einem zusammenfassenden Werke: Ansichten über die orga-

nische Chemie ihren Ausdruck fand, das in deutscher Sprache bei Vieweg erschien, wo auch die deutsche Ausgabe der »Lagerung der Atome im Raume« erschienen war. Wir kommen unten darauf zurück.

Die Bemühungen um eine feste Stellung hatten bald Erfolg, denn es wurde dem jungen Doktor 1876 eine Tätigkeit als Dozent der Physik an der Tierarzneischule zu Utrecht übertragen. Schon nach einem Jahre konnte er als Lektor der Chemie nach Amsterdam gehen, wo er im folgenden Jahre zum Professor ernannt wurde. Unmittelbar darauf tat er den Schritt, der, um mit Faraday zu reden, mehr als jeder andere Glück und Zufriedenheit in sein Leben gebracht hat, indem er sich für das Leben mit Jenny Mees verband, die er seit seinen Kinderjahren gekannt hatte und die ihm nach langer, treuer Gemeinschaft zuletzt die müden Augen zgedrückt hat.

Wir sind wohl berechtigt, diese Jahre in jeder Beziehung als den Höhepunkt seines Lebens zu bezeichnen, denn es drängt sich hier in eine kurze Zeit eine solche Fülle von Leistungen ersten Ranges zusammen, daß nur ein ungeheurer Energieüberschuß und das damit verbundene, bis zur Schmerzhaftigkeit intensive Glücksgefühl uns ein Verständnis für solche Leistungen vermitteln kann. Sie stehen unter einander in so engem Zusammenhange, daß wir uns ihre gegenseitige Bedingtheit klar vorstellen können.

Zunächst schloß sich an die glückliche Lösung jenes ersten Problemes aus der Methodik gewisser Kohlenstoffverbindungen die Aufgabe einer allgemeinen rationellen Methodik der organischen Chemie, woraus denn das bereits erwähnte Werk: Ansichten über die organische Chemie entstanden ist. Wiederum erkennen wir auf den ersten Blick den schöpferischen Geist, der sich nicht damit begnügt, die vorhandenen Gedanken nach dieser oder jener Richtung vollständiger auszuführen, sondern der mit ganz neuen Denkmitteln an das Problem herantritt. Zunächst ordnet er wie üblich das Material der organischen Chemie, die einzelnen Stoffe gemäß ihren Strukturformeln, wobei diese ihm soweit als das Wesentliche erscheinen, daß er gegebenenfalls auf Namen überhaupt verzichtet, da doch die Formel vollständiger und bestimmter das ausspricht, was wir von dem Stoffe wissen. Dann aber hebt er hervor, daß die Reaktionsverhältnisse, welche in letzter Analyse den Inhalt der chemischen Strukturformeln bilden, weit bestimmter gefaßt werden müssen, als sie bisher gefaßt worden waren. Jede Reaktion verläuft in bestimmter Richtung mit bestimmter Geschwindigkeit, die beide von vielen Umständen abhängig sind. Um also den Begriff der chemischen Reaktion zu klären, sind diese Umstände in ihrem Einflusse auf das chemische Geschehen genau zu

analysieren, und damit hat ihn das Problem der chemischen Systematik in das Problem der chemischen Dynamik geführt.

Gelegentlich einer der Weihnachtsfeiern im Leipziger physikalisch-chemischen Institut, für welche ein freundliches Geschick uns Vorträge unserer ersten Meister bescheert hat, schilderte auch van 't Hoff die intime Geschichte seiner experimentellen Beschäftigung mit den Fragen der chemischen Dynamik. Er war in seinen stereochemischen Betrachtungen in unverhofftester und angenehmster Weise durch einen gelegentlichen Besuch des damaligen Kaisers von Brasilien, Dom Pedro, gefördert worden, der bekanntlich ein eifriger Freund der Wissenschaften war und sich damit beschäftigt zu haben scheint, ähnlich wie Alexander von Humboldt werdende Genies in ihren Anfängen zu entdecken, um sie zu fördern und der Menschheit dadurch ihre Leistungen früher und reichlicher zukommen zu lassen. Dom Pedro richtete unter anderem an ihn die Frage, ob man nicht durch Anwendung der Tetraedermodelle zum Kinderspielzeug eine besonders frühzeitige Entwicklung chemischer Kenntnisse anregen könne. Wenn van 't Hoff dies auch bezweifelte, so gedachte er doch durch eine umfassend angelegte Experimentaluntersuchung gewisse Seiten seiner Theorie viel eingehender zu prüfen, als dies bis dahin geschehen war. Zu diesem Zwecke hatte er sich eine große Menge Bibrombernsteinsäure hergestellt, deren Umwandlungsprodukte ihm die gewünschten Beispiele liefern sollten. Leider verliefen die Reaktionen ganz anders, als erwartet, und das schöne Präparat stand zwecklos im Schrank. Da kam es ihm in den Sinn, daß ja die Abspaltung von Bromwasserstoff beim Kochen der wäßrigen Lösung ein langsam verlaufender Vorgang war, der sich leicht in seinem Ablauf messen ließ. Derartige Fälle waren damals nur sehr wenige bekannt, und statt in die Lehre vom Kohlenstofftetraeder zurück, wie er gedacht hatte, führte ihn sein Weg vorwärts in das große neue Gebiet der chemischen Dynamik, das er alsbald in vielseitigster Weise in Angriff nahm.

Die ersten Spuren des neuen Arbeitsgebietes finden wir schon in einer 1877 erschienenen kleinen Abhandlung: Die Grenzebene, ein Beitrag zur Kenntnis der Esterbildung, in welcher er für die von Berthelot und Péan de St. Gilles untersuchten Vorgänge der Veresterung aus Säure und Alkohol die noch gegenwärtig gültigen dynamischen Gleichungen aufstellte und ihre Übereinstimmung mit der Erfahrung nachwies. Hier ist allerdings noch nicht viel neu, denn schon früher hatten Harcourt und Esson, sowie Guldberg und Waage dieselben Grundgleichungen der chemischen Kinetik aufgestellt, und letztere hatten sogar auch schon das Versuchsmaterial von Berthelot und seinem Mitarbeiter in gleichem Sinne verwertet.

Aber das Wichtigste ist, daß der junge Forscher nicht nur selbständig auf diese richtige Formulierung gekommen war, sondern die begriffliche Grundlegung viel klarer hinstellte und damit eine Probe der unfehlbaren Sicherheit gab, mit der er sich fortan im Felde der mathematischen Chemie bewegte.

Die neuen Arbeitsverhältnisse an der Amsterdamer Universität brachten gleichzeitig mit den neuen Aufgaben auch neue Mittel, sie zu bewältigen, nämlich die Mitarbeit von ihm angeregter und geleiteter Schüler. Die hochgespannte Begeisterung für das riesengroße Forschungsgebiet und die Gesamtheit seiner damaligen gehobenen Stimmung haben es zuwege gebracht, daß er, dessen Naturell eigentlich für die Lehrtätigkeit nicht günstig veranlagt war, während einer allerdings ziemlich kurzen Reihe von Jahren auch als Lehrer Ausgezeichnetes geleistet hat. Allerdings trat dies zunächst gar nicht nach außen, da die holländischen Dissertationen, in denen die Arbeiten seiner Schüler mehr verborgen als veröffentlicht wurden, in weiteren wissenschaftlichen Kreisen unbekannt blieben, ganz abgesehen von der Fremdartigkeit des ganzen Gebietes in jener Zeit der ausschließlichen Herrschaft der organisch-synthetischen Interessen. So war es auch für die wenigen speziellen Arbeitsgenossen auf dem einsamen Felde der chemischen Affinitätslehre eine große Überraschung, als im Jahre 1884 ein ganzer Band mit derartigen Arbeiten unter dem Titel: *Études de dynamique chimique* erschien. Der Titel war vielleicht in Anlehnung an Berthollets *Essai de statique chimique* gewählt worden; während aber jenes alte, längst als klassisch angesehene Werk die Probleme mehr stellte als löste und seine Wirkung hauptsächlich als Symbol einer künftigen Wissenschaft geübt hatte, lag hier im Gegenteil eine vielseitige Erfüllung vor. Mit seltsam kühner Hand waren hier die weitestreichenden Aufgaben aufgenommen und gelöst worden. Mit jenem alten Werke teilte das neue indessen die Eigenschaft der schwierigen Zugänglichkeit; insbesondere die neuartigen thermodynamischen Betrachtungen darin, die zu einer energetischen Lösung des allgemeinen Affinitätsproblems geführt hatten, fanden sich so kurz und summarisch angegeben, daß hierdurch eine bedeutende Verlangsamung der Wirkung verursacht wurde. In den späteren deutschen Ausgaben ist dieser Nachteil indessen beseitigt worden.

Van't Hoff bringt zunächst, dem Titel des Buches gemäß, Untersuchungen über die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen. Indem er die bis dahin gebräuchlich gewesene Unterscheidung nach der Zahl der reagierenden Stoffe aufgibt und die Berechnung nach der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Molekeln einführt, setzt er sich zu den älteren Arbeiten in einen Gegensatz, der sich als wohl

begründet erwiesen hat. Einen wesentlichen Fortschritt enthält seine sorgfältige Diskussion, um die Ordnung einer Reaktion auch in solchen Fällen zu ermitteln, wo die Geschwindigkeitskoeffizienten nicht konstant oder »Störungen« vorhanden sind.

Auf die Frage der chemischen Verwandtschaft leitet dann eine Erörterung über den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit über. Sind k' und k'' die beiden Geschwindigkeitskonstanten für entgegengesetzte Vorgänge, so muß »nach den Prinzipien der Thermodynamik« folgende Beziehung bestehen:

$$\frac{d \ln k'}{dT} - \frac{d \ln k''}{dT} = \frac{q}{2T^2},$$

welche allgemein ist; darin bedeutet \ln den natürlichen Logarithmus, q die bei der Umwandlung der Einheit des zweiten Systems in das erste bei konstantem Volumen entwickelte Wärmemenge und T die absolute Temperatur.

Diese Gleichung hat in der weiteren Entwicklung der chemischen Energetik eine große Rolle gespielt. Zunächst diente sie dazu, einen Anhalt für den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit einer einzelnen Reaktion zu bieten; sie gibt keine vollständige Lösung des Problems, da sie nur einen Ausdruck für die Differenz der beiden Geschwindigkeitslogarithmen liefert, in welcher sich Glieder von gleichem Wert aufgehoben haben können; indessen erweist sich doch die einfachste Annahme, welche dieser Bedingung entspricht,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B,$$

als mit den experimentellen Tatsachen recht gut übereinstimmend, ja es ist in mehreren Fällen möglich, die Konstante B gleich Null zu setzen.

Jedenfalls muß, gemäß der ersten Gleichung, die Konstante B für zwei entgegengesetzte Reaktionen den gleichen Wert haben, während die Differenz zwischen beiden A -Werten gleich $\frac{q}{2}$ sein muß.

An diese Gleichung schließt nun van 't Hoff auch seine Erörterungen über das chemische Gleichgewicht, da dieses als das Ergebnis zweier entgegengesetzter Reaktionen aufgefaßt wird, deren Geschwindigkeiten gleich geworden sind. Sind C_1 und C_2 die Konzentrationen der entgegengesetzten Systeme, bei denen Gleichgewicht besteht, n_1 und n_2 die Zahl der beteiligten Molekeln, so gilt die Beziehung

$$\frac{C_2^{n_2}}{C_1^{n_1}} = \frac{k'}{k''} = K,$$

wo K die Gleichgewichtskonstante genannt wird; die obige Gleichung erscheint in der einfacheren Gestalt

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

da $\ln k' - \ln k''$ gleich $\ln \frac{k'}{k''}$ ist. Aus dieser Gleichung geht Folgendes hervor, was zum Teil schon von Horstmann gefunden worden war:

Ist die Umwandlungswärme gleich Null, so ändert sich K nicht mit der Temperatur, d. h. die Temperatur hat keinen Einfluß auf das chemische Gleichgewicht.

Hat dagegen die Reaktionswärme q einen Wert, so verschiebt sich das Gleichgewicht in einem Sinne, welcher von dem Zeichen der Wärmetönung abhängt; nämlich so, daß bei höherer Temperatur die unter Wärmeverbrauch verlaufende Reaktion Übergewicht erhält. An dem Beispiel des Stickstoffperoxyds und des Gleichgewichts zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure gegenüber Basen zeigt van 't Hoff nicht nur die qualitative Übereinstimmung seines Gesetzes mit den beobachteten Tatsachen, sondern er vermag sogar aus der gemessenen Verschiebung des Gleichgewichts die entsprechende Wärmetönung in guter Übereinstimmung mit den unmittelbaren Beobachtungen zu berechnen. Dazu dient die integrierte Gleichung

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Die zunächst betrachteten Gleichgewichte sind homogene; außerdem unterscheidet van 't Hoff die heterogenen Gleichgewichte und die der kondensierten Systeme. Im zweiten Falle sind neben den Stoffen veränderlicher Konzentration, wie Gasen oder Lösungen, auch solche von unveränderlicher vorhanden, wie feste Stoffe oder homogene Flüssigkeiten. Beispiele sind die Gleichgewichte zwischen festem Ammoniumsulfhydrid und dem gasförmigen Gemisch von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, das aus diesem durch Dissoziation entsteht, ferner das Gleichgewicht zwischen festem Calciumoxalat und den gelösten Zersetzungsprodukten, welche durch die Einwirkung der Salzsäure darauf entstehen. Von Guldberg und Waage war dieser Fall so behandelt worden, daß die aktive Masse oder Konzentration der festen Stoffe als konstant angesehen wurde. Die gleiche Annahme macht van 't Hoff, nur mit der physikalischen Begründung, daß er etwas von dem festen Stoffe tatsächlich in Gasgestalt bzw. in Lösung annimmt. Nach dem bekannten Sättigungsgesetz ist durch die Gegenwart der festen Phase die Konzentration des gasförmigen bzw. gelösten Anteils (bei konstanter Temperatur) fest bestimmt, und so erlangt man die Gleichgewichtsgleichungen solcher heterogener Systeme,

indem man sie wie homogene behandelt, nur daß man die Konzentrationen der festen Stoffe oder homogenen Flüssigkeiten konstant setzt.

Ergibt sich sonach in dieser Hinsicht das Gleiche, was die älteren Forscher gefunden hatten, so ist doch ein erheblicher Fortschritt durch die Anwendung der früheren Betrachtungen über den Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht in der Abhängigkeit von der Reaktionswärme gegeben, und insbesondere läßt sich aus der ersteren die letztere berechnen. Auch hier gibt van 't Hoff ein Beispiel (Ammoniumsulfhydrid), in welchem Messung und Theorie sehr befriedigend stimmen.

Der dritte Fall, welchen die früheren Autoren (ausgenommen Gibbs) nicht in Betracht gezogen hatten, ist der der »kondensierten Systeme«. Mit diesem Namen bezeichnet van 't Hoff solche Systeme, in welchem gar kein Stoff von veränderlicher Konzentration zugegen ist. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß es für sie keine stetig mit der Temperatur verschiebbare Gleichgewichtslage gibt, sondern nur einen Übergangspunkt, d. h. eine Temperatur, oberhalb welcher das eine System allein beständig ist, während unterhalb nur das andere bestehen kann. Beim Übergangspunkt können beide Systeme neben einander bestehen, und zwar in beliebigen Mengenverhältnissen.

Die Notwendigkeit dieser allgemeinen Beziehung wird in derselben Weise abgeleitet, wie oben das Gesetz für die heterogenen Gleichgewichte. Es wird angenommen, daß jeder der Stoffe einen Dampf von bestimmtem Drucke aussendet, der nur eine Funktion der Temperatur ist. Da diese Funktion für jeden Stoff eine andere ist, so wird im allgemeinen die Gleichgewichtsgleichung für das Gemisch der Dämpfe nicht erfüllt sein, sondern das Produkt der Konzentrationen wird für das eine System größer sein, als für das andere. Dann wird sich auf dessen Kosten immer das andere System bilden müssen; und zwar geht dieser Vorgang so lange fort, als noch ein fester Bestandteil des ersten Systems vorhanden ist, denn da der Dampfdruck von der absoluten Menge nicht abhängt, so bleibt die ursprüngliche Beziehung zwischen den Drucken bis zu diesem Augenblick unverändert. Auf diese Weise ergibt sich die Notwendigkeit des vollständigen Überganges der Stoffe mit großem Dampfdruckprodukt in die mit kleinem.

Bei geänderter Temperatur wird sich der Dampfdruck der verschiedenen Stoffe in verschiedener Weise ändern, und es kann kommen, daß die Gleichgewichtsgleichung bei einer bestimmten Temperatur im Dampfgemisch erfüllt ist. Dann wird Gleichgewicht zwischen den beiden Systemen bestehen, aber wieder, da der Druck von den Mengen unabhängig ist, bei jedem beliebigen Verhältnis der beteiligten Stoffe. Dies sind die charakteristischen Eigenschaften des »Übergangspunktes«.

Auch hier weist van 't Hoff die Richtigkeit seiner Schlüsse an einer Untersuchung über die Umwandlung des rhombischen Schwefels in monoklinen und umgekehrt nach, die auf seine Veranlassung von Reicher ausgeführt worden war.

Weiter gibt er eine graphische Darstellung der Verhältnisse bei der Umwandlung der beiden Schwefel-Modifikationen in einander, indem er ihre Dampfdrucke als Funktionen der Temperatur aufträgt; der Übergangspunkt ist wie erwähnt die Temperatur, bei der beide Dampfdrucke einander gleich sind. Denkt man sich noch eine dritte Linie, den Dampfdruck des geschmolzenen Schwefels, eingetragen, so schneidet diese die beiden anderen Kurven an Punkten, welche die Schmelztemperaturen der beiden Modifikationen darstellen. Durch die Annahme, daß die abgeschnittenen Kurventeile geradlinig sind, gelangt van 't Hoff zu einer einfachen geometrischen Beziehung zwischen ihnen, die in der Gleichung

$$T_{rf} - T_{rm} : T_{mf} - T_{rf} = \frac{q_m - q_r}{T_{mr}^2} : \frac{q_r - q_m}{q_{rm}^2}$$

ihren Ausdruck findet. Hier beziehen sich die Indices m, r und f auf monoklinen, rhombischen und flüssigen Schwefel, und die mit je zwei Indices bezeichneten T-Werte sind die Übergangs- bzw. Schmelztemperaturen für die beiden angegebenen Zustände. Die Gleichung stellt ähnlich wie die angegebene die Übergangstemperatur mit den Wärmetönungen beim Übergange in Beziehung. Auch hier läßt sich die Übereinstimmung der Beobachtung mit der Formel nachweisen, indem aus der bekannten Schmelz- und Umwandlungswärme des Schwefels die Übergangstemperatur zu 96.3° berechnet wird, während Reicher sie gleich 95.6° gefunden hat. »Diese Übereinstimmung war für mich der Ursprung einer, wie ich hoffe, lange währenden Freundschaft.«

Der oben bereits ausgesprochene Satz von dem Einflusse der Temperatur auf das Gleichgewicht wird eingehender in einem besonderen Kapitel erörtert, indem er folgendermaßen gefaßt wird: Jedes Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Zuständen der Materie (Systemen) verschiebt sich durch Temperaturerniedrigung im Sinne des Systems, dessen Bildung Wärme entwickelt.

Als Bedingung wird hinzugefügt, daß bei der betrachteten Veränderung das von den Systemen ausgefüllte Volumen sich nicht ändern darf; doch komme dies selten in Betracht. An einer Anzahl von Fällen chemischen, sowie »physikalischen« Gleichgewichts wird die Richtigkeit des Satzes erwiesen. Als neu tritt die Bemerkung auf, daß auch bei kondensierten Systemen immer der bei niedriger Tem-

peratur beständige Stoff aus dem bei höherer beständigen unter Wärmeentwicklung entstehen muß.

Läßt man die Temperatur niedriger und niedriger werden, so werden zunehmend die unter Wärmeentwicklung entstehenden Stoffe auftreten. Da unsere gewöhnliche Temperatur relativ niedrig ist, so sind die unter Wärmeentwicklung verlaufenden Vorgänge bevorzugt. Dies ist die Ursache, weshalb für viele Fälle die von Thomsen und Berthelot aufgestellten Sätze gelten; gleichzeitig wird dadurch deren Kritik gegeben.

Beim absoluten Nullpunkte würde also das Prinzip der größten Arbeit streng gelten.

Bezüglich der hohen Temperaturen wird bemerkt, daß sich die Gleichgewichte dort nach der Seite der Stoffe verschieben müssen, die unter Wärmeverbrauch entstehen; alsdann würde ein Prinzip der kleinsten Arbeit gelten.

Die letzten zwei Bogen seines Werkes widmet van 't Hoff der Frage der chemischen Affinität. Indem er von allen hypothetischen Ansichten über diesen Gegenstand sich fernhält, stellt er sich die Aufgabe, in absolutem oder mechanischem Maße eine Größe zu ermitteln, welcher dieser Name zugeschrieben werden kann, und er findet die gesuchte Definition in folgendem Satze:

»Die Arbeit der chemischen Verwandtschaft A ist gleich der durch die Umwandlung hervorgebrachten Wärme q , dividiert durch die absolute Temperatur des Umwandlungspunktes P und multipliziert mit dem Unterschied dieser und der Arbeitstemperatur T :

$$A = q \frac{P - T}{P}.$$

Bei der Übergangstemperatur erfolgt der Übergang nach beiden Seiten mit gleicher Leichtigkeit: demnach kann dort die Verwandtschaft keine Arbeit leisten. In der Tat wird für $T = P$ auch $A = 0$. Bevor die Formel allgemein abgeleitet wird, werden noch folgende Betrachtungen angestellt, deren besonderes Interesse darin liegt, daß sie den Übergang zu van 't Hoffs nächster großer Entdeckung, der des osmotischen Druckes, erkennen lassen.

Mitscherlich (Lehrb., 4. Aufl. S. 565) hat zuerst die chemische Verwandtschaft in mechanischem Maße zu bestimmen versucht, indem er fand, daß Glaubersalz im Barometer einen Wasserdampfdruck von 2.5 Linien zeigt, während Wasser 4 Linien zeigt. Die Verwandtschaft des Krystallwassers zum Glaubersalz ist demnach gleich einem Druck von 1.5 Linien, gleich etwa $\frac{1}{16}$ Pfund auf den Quadratzoll.

Auf der anderen Seite hat Pfeffer den Druck gemessen, welchen die Verwandtschaft zwischen Wasser und Zucker in seinen halbdurchlässigen Zellen ausübt, und ihn für einprozentige Lösungen

zwischen 0.66 und 0.75 Atmosphären je nach der Temperatur gefunden. Um nun beide Größen mit einander in Beziehung zu setzen, macht van 't Hoff folgenden interessanten Schluß. Es sei ein geschlossenes Gefäß gegeben, in dessen unterem Teile, getrennt durch eine Pfeffersche Scheidewand, einerseits reines Wasser, andererseits die Lösung sich befinden; der obere Teil des Gefäßes sei mit Wasserdampf gefüllt. Nun kann der Übergang des Wassers zur Lösung auf zweierlei Weise erfolgen: durch die Scheidewand unter dem Druck dD oder durch den Dampf mittels des Unterschiedes zwischen dem Dampfdrucke des reinen Wassers und der Lösung — dS . So sieht man durch die Anziehung, welche die Salzlösung auf das Wasser ausübt, zwei Kräfte entstehen, welche, je nachdem sich die Anziehung auf das flüssige Wasser oder den Wasserdampf bezieht, durch dD und $-dS$ gegeben sind; nimmt man an, daß die von der Lösung auf eine Molekel Wasser ausgeübte Anziehung die gleiche ist, unabhängig von dem Aggregatzustande des Wassers, so wird man notwendig dazu geführt, das Verhältnis der beiden Anziehungen zu den Wassermengen, auf die sie in gleichen Volumen wirken, beiderseits gleich zu setzen, das heißt gleich dem Verhältnis der Gewichte eines Liters flüssigen Wassers = 1 kg, und eines Liters Wasserdampf = $0.000806 S \cdot \frac{273}{T}$

oder $\frac{S}{4.55 T}$ kg. Dieser Schluß nimmt folgende Form an:

$$-dS:dD = \frac{S}{4.55 T} : 1$$

oder integriert

$$- \ln S = \frac{D}{4.55 T} + \text{konst.}$$

Die Konstante kann eliminiert werden, da D gleich Null ist, wenn S der Dampfdruck des reinen Wassers = S_0 wird; man erhält so

$$D = 4.55 T \ln \frac{S_0}{S_x} = 10.5 T \log \frac{S_0}{S_x},$$

wo S_x den Dampfdruck der Salzlösung darstellt und \log Briggsche Logarithmen bedeutet.

Um nun das Verhältnis $\frac{S_0}{S_x}$ zu berechnen, bedient sich van 't Hoff einer von Guldberg aufgestellten Beziehung zwischen der Dampfdruckverminderung und der Gefrierpunktserniedrigung; er erhält auf diese Weise eine Möglichkeit, die von Pfeffer beobachteten Druckgrößen aus den Gefrierpunktserniedrigungen vorauszuberechnen, und findet eine sehr gute Übereinstimmung.

Wir befinden uns hier an einem der interessanten und seltenen Punkte, wo man den ersten Knospenansatz einer wichtigen wissenschaftlichen Idee beobachten kann. Wir werden alsbald sehen, daß

gerade dieser Gedanke, der hier mit einer so eigenartigen Kühnheit der Schlußfolgerung auftritt, alsbald zu der so außerordentlich fruchtbaren Theorie der Lösungen geführt hat. Auch ist aus den dort wiedergegebenen späteren Formen, in denen van 't Hoff seine Sätze begründet hat, ersichtlich, daß er selbst mit der hier angewendeten Art des Schließens nicht dauernd zufrieden gewesen ist, da er das Beweisverfahren wesentlich geändert hat. Es ist dies wieder ein Beweis dafür, daß bei wirklich erfinderischen Geistern das Ergebnis immer früher da ist, als der Beweis dafür, und daß die sprunghaften, mehr auf einer Intuition, als auf bedächtig überlegten Gedankenschritten beruhenden Fortschritte eine ganz wesentliche Rolle in der Entwicklung der Wissenschaft spielen. Allerdings enthebt das Gelingen eines solchen Sprunges den Forscher nicht der Pflicht, später den erreichten Punkt mit dem Ausgangsorte durch wohlgesicherte Wege zu verbinden; die Arbeit ist nicht nur im Interesse der Mitstrehenden notwendig, sondern sie lohnt sich regelmäßig reichlich durch die weitere Ausbeute an Ergebnissen und die bessere Übersicht über die Bedeutung des Erreichten. Auch in diesem Falle hat der Entdecker seiner Pflicht in vollkommener Weise genügt.

In weiterer Entwicklung der Formel bezieht sie van 't Hoff auf eine Kilogramm-Molekel Wasser und drückt die Arbeit, statt in mechanischen Einheiten, in thermischen (Kilogramm-Calorien) aus; dadurch ergibt sich die später so viel benutzte Formel

$$A = 2T \ln \frac{S_0}{S_1},$$

indem die Zahlenkoeffizienten sich sehr nahe auf die runde Zahl zwei reduzieren. Der Ausdruck gilt unter entsprechender Abänderung auch für zwei verschiedene Lösungen oder zwei verschiedene Salze mit Krystallwasser.

Der letztere Fall wird nun zur allgemeinen Begründung der früher gegebenen Formel benutzt. Haben wir zwei Salze, deren Dampfdruckkurven sich bei einer Temperatur schneiden, so haben beide bei dieser Temperatur gleichen Dampfdruck und ihr Krystallwasser befindet sich hier im gegenseitigen Gleichgewicht. Nun muß für jedes Salz die allgemeine Formel $\frac{d \ln C}{dT} = \frac{q}{2T^2}$ gelten, wo C die Konzentration des Wasserdampfes ist; wenden wir sie auf beide Salze an, so erhalten wir durch Subtraktion

$$\frac{d \ln \frac{C'}{C''}}{dT} = - \frac{q}{2T^2},$$

wo q die Wärmemenge ist, die bei der Überführung von einer Kilo-

gramm-Molekel Wasser aus dem ersten Salz in das zweite frei wird. Durch Integration folgt unter Rücksicht darauf, daß für $T = P$ auch $C'' = C'$ wird,

$$\ln \frac{C''}{C'} = \frac{q}{2T} \left(\frac{P-T}{P} \right),$$

oder, da das Verhältnis der Konzentrationen gleich dem der Dampfdrucke ist, und da $A = 2T \ln \frac{S''}{S'}$ gefunden wurde,

$$a = q \frac{P-T}{P},$$

welches die oben gegebene Gleichung für die Affinität ist.

Es wird alsbald betont, daß der Weg, auf welchem die Arbeit der Affinität gewonnen wird, keinen Einfluß auf das Ergebnis hat, vorausgesetzt, daß er umkehrbar ist. In der Tat zeigt van 't Hoff, daß, wenn man die Arbeit berechnet, welche die Dämpfe verschiedenen Druckes leisten können, statt die Arbeit der Pfefferschen Drucke zugrunde zu legen, man zu derselben Formel gelangt. Dieser Umstand berechtigt, das Ergebnis, welches an dem Falle der wasserhaltigen Salze entwickelt worden war, auf die chemischen Vorgänge (in kondensierten Systemen) allgemein auszudehnen. Auch ergibt sich das Gleiche, wenn man die allgemeine thermodynamische Beziehung anwendet, daß sich die in Arbeit umsetzbare Wärme zur Gesamtwärme verhält, wie der Temperaturunterschied der beiden Isothermen des Carnotschen Prozesses zu der Temperatur der oberen Isotherme. Setzt man diese Proportion an, so gelangt man alsbald zu der gleichen Formel, indem man als obere Temperatur die höchste, bei der die Umwandlung ausführbar ist, d. h. die Umwandlungstemperatur selbst, einsetzt.

Wendet man die Formel zunächst auf den absoluten Nullpunkt an, so ergibt sich $A = q$, d. h. die Wärmeentwicklung läßt sich vollständig in Arbeit der chemischen Affinität verwandeln und ist ein Maß dieser. Dies Ergebnis stimmt mit dem früher erhaltenen über die Gültigkeit des Thomsenschen Satzes beim absoluten Nullpunkte überein.

Betrachtet man ferner die Wärmetönung als unabhängig von der Temperatur, so findet man, daß bei Vorgängen unter der Umwandlungstemperatur das Zeichen der Wärmeentwicklung und das der chemischen Arbeit übereinstimmen; oberhalb dieser Temperatur haben beide entgegengesetztes Zeichen.

Auch der Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur läßt sich auf Grund der allgemeinen Gleichung bestimmen, indem man die Arbeit bei dem mit Volumenänderung verbundenen, unter Druck erfolgenden Vorgange mit der entsprechenden Temperaturänderung ge-

mäß dem zweiten Hauptsatze in Beziehung setzt; van 't Hoff gibt dazu eine sehr einfache graphische Konstruktion, die zu der bekannten Formel von Thomsen für den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt führt. Durch eine ähnliche Konstruktion bestimmt er aus der Umwandlungs- und Schmelzwärme des Schwefels dessen Umwandlungstemperatur.

Auf die Frage, ob man dies Beweisverfahren als allgemein gültig ansehen darf, bemerkt er: »Die Schwierigkeit bei diesem Beweise scheint mir in der Art zu liegen, in welcher die Verwandtschaft die Arbeit ausüben soll; zwei Beispiele sind bereits genannt, und eben ist ein drittes von sehr allgemeiner Beschaffenheit dargelegt worden. In allen Fällen, wo der Vorgang von einer Volumenänderung begleitet ist, sie sei noch so klein, kann man den mit Volumenvergrößerung verbundenen Vorgang benutzen, um einen Kolben emporzuheben, der soweit belastet ist, daß er der Tendenz zum Vorgang das Gleichgewicht hält, und auf solche Weise durch die Verschiedenheit der Verwandtschaften eine umkehrbare Arbeit ausführen. Ist diese Schwierigkeit der Ausführung überwunden, so kommt der Beweis auf das früher Gesagte heraus.«

Die letzte Anwendung, die van 't Hoff von seiner Formel macht, ist die auf die elektromotorische Kraft Voltascher Ketten. Auch in diesen geht ein chemischer Vorgang vor sich, und er muß den gleichen Gesetzen unterliegen, wie die anderen, d. h. die elektrisch zu gewinnende Arbeit muß durch das Verhältnis zwischen dem Temperaturunterschied und der Umwandlungstemperatur gegeben sein. Da die elektrische Arbeit gemäß dem Faradayschen Gesetze für äquivalente Mengen der elektromotorischen Kraft proportional ist, so folgt, daß die elektromotorische Kraft gleichfalls dem Ausdrücke

$$q \frac{P-T}{P}$$

proportional sein muß. Dies stand zwar im Widerspruche mit der damals meist angenommenen Ansicht, daß die elektromotorische Kraft einfach mit q proportional ist, entspricht aber dem jetzt allgemein als richtig Erkannten.

Durch dieses Werk stellte sich der zweiunddreißigjährige Forscher mit einem Schritt an die Seite der schöpferischen Thermodynamiker und bereitete die größte seiner Leistungen vor: die Lehre vom osmotischen Druck, deren erste Veröffentlichung in den Archives Néerlandaisés bereits in dem folgenden Jahre (1885) geschah. Eine zweite, allgemeinere Fassung dieser Gedankenreihe veröffentlichte er in der Abhandlung der Schwedischen Akademie der Wissenschaften im folgenden Jahre, die dritte, bekannteste, wieder ein

Jahr später im ersten Bande der unter seiner Teilnahme gegründeten Zeitschrift für physikalische Chemie.

Van 't Hoff hat selbst später im Kreise der Deutschen Chemischen Gesellschaft, die ihn 1894 zu einem zusammenfassenden Vortrage eingeladen hatte, erzählt, »wie die Theorie der Lösungen entstand«, und bei dieser Gelegenheit den stetigen Zusammenhang nachgewiesen, in welchem seine Theorie von der Atomlagerung im Raum mit dieser Theorie sich befindet. Sein Ziel war die Erforschung der Beziehung zwischen Konstitution und chemischen Eigenschaften; aber »um mein Ziel zu erreichen, kam ich stets weiter vom Ziel; das kommt öfter vor«. Genauer gesprochen erkannte er, daß jene Sonderfrage die allgemeinen Grundgesetze der chemischen Dynamik zur Voraussetzung hatte; da diese Gesetze noch nicht genügend bekannt waren, mußte er sie eben selbst entdecken, was er denn auch in genialster Weise geleistet hat.

Blitzartig wird in der Einleitung zu dieser Rede, die 1894, also 9 Jahre nach der ersten Veröffentlichung seiner Theorie der Lösungen gehalten worden ist, die allgemeine wissenschaftliche Sachlage noch zu dieser Zeit beleuchtet. Van 't Hoff erzählt, daß er dem Vorstande der Gesellschaft zwei verschiedene Themen genannt hätte: zunächst seine Arbeiten über Doppelsalze und in zweiter Linie die Theorie der Lösungen, da er Bedenken trug »gegen den Wunsch der Gesellschaft ein Thema anzurühren, das wegen des ungünstigen Urteils von Fachgenossen, die Sie und ich hochschätzen, in diesem Moment weniger geeignet erschien«. Der Vorstand wählte trotzdem das gefährlichere Thema, und van 't Hoff bemerkt dazu: »Ich habe jedoch ausdrücklich versprochen, jeden polemischen Anflug zu vermeiden«.

In dem gleichen Vortrage gibt van 't Hoff selbst an, daß er durch ein Gespräch mit seinem Kollegen de Vries, dem Botaniker, auf den Gedanken des osmotischen Druckes gekommen sei. Das Wesentliche hierbei war der Begriff der halbdurchlässigen Wand.

In der Botanik wie in der Physiologie der Tiere war es erfahrungsmäßig bekannt, daß die Zellmembranen die Eigenschaft besitzen, gewisse Stoffe aus der umspülenden Lösung durchtreten zu lassen, während sie für andere undurchdringlich sind. Pfeffer hat dann durch den Ausbau älterer Versuche von Traube solche »halbdurchlässigen« Wände künstlich herzustellen gelehrt, welche zwar Wasser durchlassen, nicht aber gewisse in Wasser gelöste Stoffe, und hatte auch die Drucke gemessen, welche diese Lösungen an solchen Wänden gegenüber reinem Wasser entwickeln, oder welche erforderlich sind, um reines Wasser aus einer gegebenen Lösung durch eine derartige Wand abzupressen. Hier nun trat bei van 't Hoff eine jener genialen

Erleuchtungen ein, welche Goethe mit dem Namen *Aperçu* zu bezeichnen pflegte, und denen er eine durchaus unbewußte Entstehung zuschrieb. »Da fiel mir auf, daß mit der halbdurchlässigen Wand sämtliche reversiblen Umwandlungen, die bei Gasen die Anwendung der Thermodynamik so wesentlich erleichtern, ebenfalls durchführbar sind für Lösungen«. Hierzu kam dann noch der erfahrungsmäßige Nachweis, daß in der so entstehenden Gleichung, die der Gasgleichung formal ganz ähnlich war, auch die allgemeine Avogadro'sche Konstante sich übereinstimmend mit der der Gase erwies. Erst erschien dies als ein seltsamer Zufall; als er dann aber unter der Voraussetzung, daß es kein Zufall sei, die numerische Theorie der damals eben von Raoult gefundenen Gesetzmäßigkeiten für die Veränderung des Gefrier- und Siedepunktes durch aufgelöste Stoffe mit seiner bekannten Sicherheit in thermodynamischen Erwägungen durchführte, stellte sich heraus, daß die beobachteten Zahlen durchaus mit den auf Grund der Voraussetzung berechneten stimmten. Schließlich unterwarf er seine Theorie der eindringlichsten und entscheidendsten Prüfung, der man eine wissenschaftliche Theorie aussetzen kann: er prophezeite mit ihrer Hilfe. Die Theorie hatte nämlich eine bestimmte Beziehung zwischen der Schmelzwärme des Lösungsmittels und der Erniedrigung des Gefrierpunktes durch gelöste Stoffe ergeben. Raoult hatte an einem Lösungsmittel (dem Äthylbromid), dessen Schmelzwärme unbekannt war, Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt, und van 't Hoff berechnete aus diesen die Schmelzwärme, die demgemäß zu erwarten war. Es ist charakteristisch für ihn, daß er nicht etwa im festen Vertrauen auf seine Theorie das Rechnungsergebnis verkündete und es den Fachgenossen überließ, zu prüfen, ob die Voraussagung richtig war oder nicht. Er ging vielmehr den umgekehrten Weg, indem er sich an Pettersson, der derartige Bestimmungen mit ganz besonderer Genauigkeit auszuführen gelehrt hatte, mit der Bitte wandte, auch diese Messung zu machen, und dann erst, nachdem die erwartete Zahl gefunden war, die ganze Angelegenheit an die Öffentlichkeit brachte. Nichts kennzeichnet so deutlich den klassischen Typus der Forscher, dem van 't Hoff unzweideutig angehörte, als dieses Verfahren. Lieber verzichtete er auf den überzeugenden und großen Eindruck, den eine derartige Prophezeiung auf die zögernden Fachgenossen gemacht hätte, als daß er sich der entferntesten Möglichkeit aussetzte, daß irgend eine seiner Angaben hernach vor der Öffentlichkeit als falsch erwiesen werden könnte.

Hiermit sind wir nun auch unmittelbar in dieses größte Lebenswerk unseres Forschers gekommen. Ich spreche diese Worte nach vielfacher Überlegung aus. Ich verkenne nicht, daß bereits der Jugendgedanke von der Anordnung der Atome im Raume mit seinen

genialen Zusammenhängen zu den Problemen der Isomerie und der optischen Aktivität eine Leistung allerersten Ranges ist, und die riesenhafte Entwicklung der ganzen, damit zusammenhängenden Stereochemie, durch welche sich den Forschern große neue Gebiete aufgetan haben, ist ein laut redendes Zeugnis für die enormen Folgen dieses einen Gedankens. Aber, wie der Entdecker selbst immer wieder hervorgehoben hat: hier lag ein Sonderproblem vor, das sich seiner Natur nach auf einen bestimmten, kleinen Teil der gesamten Chemie beschränken mußte. Der ganze, viel größere Teil dieser Wissenschaft, in welchem die räumlichen Betrachtungen übereinstimmende Ergebnisse mit der älteren Strukturchemie gaben, ist grundsätzlich dem Einflusse dieses Gedankens entzogen, und damit blieb dessen Bedeutung notwendig beschränkt. Umgekehrt verhält es sich mit den Lösungsgesetzen. Die Anwendung der tiefstgreifenden und sichersten Wissenschaft, die unsere Zeit kennt, der Thermodynamik oder genauer der Energetik, auf chemische Probleme, war bis dahin praktisch auf die Gase beschränkt geblieben, weil nur bei diesen die allgemeinen Zustandsgesetze bekannt waren. Durch van 't Hoff's Theorie der Lösungen wurde die Möglichkeit, exakte Betrachtungen und Rechnungen auf das Verhalten der Stoffe anzuwenden, von dem engen Gebiete der gasförmigen Stoffe auf das ungeheuer viel größere Gebiet aller gelösten Stoffe erweitert; ja es war hier grundsätzlich ein Zugang zu dem Gesamtproblem beliebiger Stoffe in beliebiger Beschaffenheit gewonnen, wie van 't Hoff es sich in seinem Jugendwerk, den »Ansichten«, bereits mit aller Klarheit gestellt hatte. Wir haben es also hier mit einer inneren und äußeren Entwicklung von einer Geradlinigkeit und Konsequenz zu tun, wie sie in einem wissenschaftlichen Arbeitsleben nur äußerst selten anzutreffen ist.

Die erste, Ende 1885 in den Archives Néerlandaises (Bd. 20) erschienene Fassung dieser grundlegenden Arbeit wiederholt zunächst die thermodynamischen Hauptgleichungen, welche in den »Études« zuerst mitgeteilt worden waren, und geht nach einigen allgemeinen Betrachtungen alsbald auf die Einführung des neuen Begriffes der semipermeablen Wand ein, wobei er ziemlich kurz sich auf die Versuche von Pfeffer bezieht. Auf Grund von dessen Zahlenangaben weist er zunächst nach, daß der osmotische Druck, den eine Lösung innerhalb eines Gefäßes mit semipermeablen Wänden ausübt, welches in das reine Lösungsmittel versenkt ist, sich der Konzentration des gelösten Stoffes proportional erweist. Dies ist eine erste Übereinstimmung zwischen osmotischem Druck und Gasdruck, eine erste Analogie zwischen Lösungen und Gasen. Das Ergebnis wird durch die Versuche von de Vries über isotonische Lösungen bestätigt, da diese

gegenüber verschiedenartigen Zellen mit verschiedenem Tonus sich untereinander proportional erweisen. Daraus ergibt sich alsbald der allgemeine Ausdruck für die Arbeit der Konzentration bezw. Verdünnung für die Volumeneinheit zu $P \ln \frac{C_1}{C_2}$, wo C die Konzentration und P der osmotische Druck in der Volumeneinheit ist.

Was das Gesetz von Gay-Lussac anlangt, so erweisen sich die Messungen Pfeffers über den Einfluß der Temperatur auf den osmotischen Druck als unzureichend, um einen zahlenmäßigen Nachweis zu liefern, wenn sie auch dem Sinne und der Größenordnung nach entsprechend verlaufen. Somit wird die Geltung des für Gase gültigen Druck-Temperaturkoeffizienten »theoretisch« bewiesen. Aus der Voraussetzung, daß die Lösung derart verdünnt ist, daß die wechselseitige Einwirkung der gelösten Teilchen und damit die innere Arbeit bei der Verdünnung vernachlässigt werden kann, folgt er mit Hilfe der anfänglichen Ableitungen für den osmotischen Druck die Beziehung

$$\frac{P}{T} = \text{konst.},$$

d. h. das Gesetz von Gay-Lussac.

Die hier benutzte Wendung ist bemerkenswert originell. Sie ist eine Umkehrung der Überlegung, durch welche William Thomson seinerzeit die energetische Definition der thermodynamischen Funktion oder absoluten Temperatur gefunden hatte, die sich hernach als die des idealen Gasthermometers erwies.

Außer den gelegentlichen Beobachtungen Pfeffers zieht van 't Hoff noch das Phänomen von Soret für den Nachweis jener einfachen Beziehung heran, das in der freiwilligen Konzentrationsänderung einer homogenen Lösung besteht, in der man verschiedene Anteile bei verschiedener Temperatur erhält. Auch hier liegt ein besonderer Glücksfall vor, der die Zahlen genügend stimmen läßt; spätere Versuche haben keineswegs so einfache Resultate ergeben. Endlich dient die Tatsache, daß verschiedene Lösungen, die einerseits mit Pflanzenzellen bei 0° (de Vries) und mit Blutzellen bei 34° (Donders und Hamburger) isotonisch gemacht wurden, proportionale Konzentration aufwiesen, zum Nachweis, daß der Temperaturkoeffizient des osmotischen Druckes von der Natur des gelösten Stoffes unabhängig ist, wie der Druckkoeffizient bei Gasen.

Somit gilt für den osmotischen Druck das Gesamtgesetz

$$PV = RT,$$

und es handelt sich nur noch um den Zahlenwert von R. Bei Gasen ist dieser bekanntlich unabhängig von deren chemischer Natur, wenn

man molekulare Mengen vergleicht¹⁾. In seiner ersten Abhandlung spricht sich van 't Hoff ziemlich zurückhaltend über den Umstand aus, daß der Zahlenwert von R für den osmotischen Druck molekularer Mengen mit der allgemeinen Gaskonstante annähernd übereinstimmt. Er führt nämlich alsbald einen Koeffizienten i ein, durch welchen die Gleichung wird

$$PV = iRT,$$

und bemerkt, daß i meist nicht viel von der Einheit abweicht.

Indem van 't Hoff nun dazu übergeht, diese Fundamentalgleichung für den osmotischen Druck auf das Problem des chemischen Gleichgewichts anzuwenden, ersetzt er nicht etwa in den bereits für ideale Gase bekannten Gleichungen den Gasdruck durch den osmotischen, sondern er führt mittels der semipermeablen Wand umkehrbare Kreisprozesse durch, die ihm zunächst bei konstanter Temperatur das Gesetz der Massenwirkung ergibt, während er für veränderliche Temperatur die Gleichung von S. 2233 erhält. In beiden Fällen tritt für gelöste Stoffe noch der Koeffizient i hinzu.

Hierauf folgen vier Methoden zur Bestimmung von i , die später eine ganz andere Anwendung gefunden haben, nämlich zur Messung des Molekulargewichts gelöster Stoffe. Es handelt sich um das Gesetz von Henry, um die Beeinflussung des Dampfdruckes und Gefrierpunktes durch gelöste Stoffe, sowie die unmittelbare Messung des osmotischen Druckes. Es wird nachgewiesen, daß diese verschiedenen Methoden übereinstimmende Resultate geben.

Endlich zeigt van 't Hoff, daß die wenigen, damals über chemische Gleichgewichte vorliegenden Messungen genügend mit den abgeleiteten Formeln übereinstimmen, um sie im allgemeinen zu rechtfertigen. Insbesondere leitet er aus der S. 2233 erwähnten Formel ein experimentelles Resultat von Jellet her, nach welchem das Produkt der drei Gleichgewichtskonstanten zwischen drei Stoffen, die paarweise kombiniert werden, gleich Eins ist.

Bei der dritten Redaktion der Arbeit, welche 1887 unter dem Titel: Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen im ersten Bande der Zeitschrift für physikalische Chemie erschien, wird ein viel größeres Gewicht auf den Umstand gelegt, daß R wirklich für Gase und für Lösungen im wesentlichen übereinstimmt, indem die Ableitung von Avogadros Gesetz für verdünnte Lösungen als erste Aufgabe erscheint. Die inzwischen unzählige Male reproduzierte Berechnung von R aus dem

¹⁾ Tatsächlich ist dies umgekehrt die eigentliche, d. h. experimentelle Definition des Molekulargewichtes.

von Pfeffer gemessenen osmotischen Druck der einprozentigen Rohrzuckerlösung entfaltet hier ihre Wirkung als »schlagende Bestätigung«, und die inzwischen publizierten ausführlichen Messungen Raoult's über Dampfdruck- und Gefrierpunktniedrigung werden für den gleichen Zweck herangezogen. Dem Koeffizienten i wird die Rolle zugewiesen, die vorhandenen Abweichungen vom Avogadro'schen Gesetz, das durchaus als Norm aufgefaßt wird, auszudrücken.

Insbesondere bemerkt van 't Hoff selbst, daß diese Wendung in erster Linie durch die Erklärung bewirkt worden ist, welche Arrhenius inzwischen für dieses irrationale i gefunden hatte. »Demnach erscheint es gewagt, ein Avogadro'sches Gesetz für Lösungen derart in den Vordergrund zu stellen, und ich würde mich auch dazu nicht entschlossen haben, hätte nicht Arrhenius mich brieflich auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, daß es sich bei Salzen und dergleichen um eine Spaltung in Ionen handelt.«

So sehen wir, daß wieder ein ungewöhnlicher Glücksfall unseren Forscher nach kurzer Frist von den Zweifeln und Schwierigkeiten befreit, denen seine Theorie ausgesetzt geblieben wäre, wenn nicht Arrhenius' kühner Gedanke diesen anscheinend schwachen Punkt alsbald in eine der glänzendsten Bestätigungen umgewandelt hätte.

Es wird uns indessen nicht in Erstaunen setzen, wenn wir erfahren, daß von einer unmittelbaren Wirkung jener bahnbrechenden Veröffentlichungen, der Études und der Lösungstheorie, nicht eben viel zu bemerken war. Nur die wenigen Forscher, die sich damals mit solchen Fragen beschäftigten, traten in nähere Berührung mit einander, insbesondere als 1887 Svante Arrhenius durch seine kühne Theorie der elektrolytischen Dissoziation die Schwierigkeit beseitigte, welche der vollständigen Durchführung der Lösungstheorie gerade in dem besonders wichtigen Falle der wäßrigen Salzlösungen entstanden war. Diese Beziehungen führten dann zu der Gründung der Zeitschrift für physikalische Chemie, der van 't Hoff alsbald dadurch seine tätige Hilfe erwies, daß er gestattete, seinen Namen an hervorragender Stelle auf das Titelblatt zu setzen. An den eigentlichen Gründungs- und Redaktionsarbeiten hat er nicht teilgenommen; doch ist er der Zeitschrift ein wohlwollender Berater bis an sein Ende geblieben. Der erste Band dieser Zeitschrift, der 1887 erschien, enthielt sowohl die letzte und bekannteste Redaktion der Lösungstheorie van 't Hoff's, wie die erste zusammenhängende Darstellung der Dissoziationstheorie von Arrhenius, und man kann verstehen, in welchem Maße das neue Organ, das solche Dinge brachte, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen erzwingen mußte. Allerdings war diese noch keineswegs allgemein von wohlwollender Beschaffenheit, wie dies ja aus

den bereits erwähnten Wendungen in van 't Hoff's sieben Jahre später gehaltenem Berliner Vortrag deutlich geworden ist. Doch geben jene Wendungen auch Zeugnis von der Sorgfalt, mit welcher van 't Hoff selbst vermied, die historisch begründeten Gefühle seiner Gegner zu verletzen; so wendete sich deren ganzer Zorn gegen andere, die in solcher Beziehung weniger bedenklich waren, und dies Verhältnis ist seitdem stets das gleiche geblieben.

Mit der Gründung der Zeitschrift für physikalische Chemie, in welcher van 't Hoff zunächst alle seine und seiner Schüler Arbeiten veröffentlichte, wurden diese Forschungen nun auch einem weiteren Kreise zugänglich, und die Aufmerksamkeit der Fachgenossen wendete sich dem unverhofft entstandenen neuen Gebiete der Wissenschaft zu. Ein Zeichen dafür war die Einladung der British Association an die drei im Vordergrund der Bewegung stehenden Forscher, an van 't Hoff, Arrhenius und mich, zu einer Diskussion der Theorie der Lösungen vor diesem wissenschaftlichen Forum. Bei dieser Gelegenheit lernte ich van 't Hoff zuerst persönlich kennen, als ich auf dem Wege nach England ihn in Amsterdam besuchte. Wenn auch persönliche Gefühle nicht in die sachliche Würdigung eines Forschers hineingehören, so muß ich doch hier, eben aus sachlichen Gründen, bezeugen, daß trotz der nahen Arbeitsnachbarschaft, die uns nicht selten zu der gleichzeitigen Veröffentlichung übereinstimmender wissenschaftlicher Fortschritte führte, niemals auch nur ein Schatten wissenschaftlicher Eifersucht das Verhältnis treuer Freundschaft und Arbeitskamaradschaft gestört hat, in dem ich seitdem das Glück gehabt habe, mich mit ihm zu befinden. Gegner hat van 't Hoff kaum, Feinde überhaupt nicht gehabt, so unbedingt wirkte seine ganz rückhaltlose Hingabe an die reine Forschung.

Jene Verhandlung in Leeds im Jahre 1890 läßt sich als typisch für die ganze äußere Entwicklung des neuen Forschungsgebietes ansehen. Zunächst kamen ausschließlich die Gegner zu Wort, und dann wurden die Verhandlungen durch den inzwischen einfallenden Sonntag unterbrochen, so daß wir Neuerer als vollkommen abgetan erschienen. Dann aber wendete sich das Verhältnis, und schließlich durften wir die Versammlung mit dem Bewußtsein verlassen, die Mehrzahl der führenden Fachgenossen zum mindesten nachdenklich, wenn nicht günstig gestimmt zu haben. Tatsächlich hat seitdem die Lösungs- und Dissoziationstheorie in England keine nennenswerte Gegnerschaft mehr zu überwinden gehabt.

In Amsterdam hatte ich van 't Hoff bereits in anscheinend sehr erfreulichen Verhältnissen angetroffen, da ihm ein neues Laboratorium bewilligt worden war, dessen Bau bereits ziemlich fortgeschritten er-

schien. Doch beklagte er sich gelegentlich darüber, daß seine Zeit sehr weitgehend durch Nebengeschäfte in Anspruch genommen sei, die er nicht von seiner Stellung trennen konnte.

Inzwischen (1887) hatte van 't Hoff nämlich eine Berufung nach Leipzig an die Stelle des zur Physik übergegangenen, fast einzigen Professors der physikalischen Chemie in Deutschland, Gustav Wiedemann, erhalten. Durch mancherlei Umstände zerschlug sich die unter ungewöhnlichen Bedingungen erfolgte Berufung, und van 't Hoff blieb in Amsterdam, wo ihm der Dank dafür durch die endliche Bewilligung des lange gewünschten Laboratoriumsbaues ausgesprochen wurde. Schiefe Darstellungen der stattgehabten Verhandlungen, bei denen kollegialer Neid seine bekannte unrühmliche Rolle spielte, verleiteten ihm indessen diesen schönen Fortschritt und ließen ihm den Gedanken an das Verlassen der Heimat, den er mir 1887 gelegentlich der Leipziger Verhandlungen als das größte Hindernis für die Annahme bezeichnet hatte, nähertreten. Man wird auch wohl nicht fehlgehen, wenn man in diese Zeit das erste Auftreten einer Erschöpfungskrise, die so gut wie jeder große Forscher durchmachen muß, verlegt. So hat mancherlei in gleichem Sinn zusammengewirkt, um in van 't Hoff 1894 den höchst überraschenden Schritt auszulösen, seine Amsterdamer Professur ganz aufzugeben und einige Zeit als vollkommen freier Mensch zu existieren.

So sehen wir ihn Amsterdam verlassen, um ohne Beruf fast ein Jahr lang sich selbst und seiner Familie zu leben. Mit den kürzer werdenden Tagen der Sonne nachziehend, ließ er sich zuerst in dem kleinen badischen Orte Stühlingen nieder und siedelte später nach Lugano über, um einmal einen sonnigen Winter zu verleben. Er pflegte später in drolligster Weise zu schildern, wie sehr er den südlichen Winter unterschätzt hatte, und wie der an ordentliche Heizung gewöhnte Nordländer sich hauptsächlich dadurch warm erhielt, daß er das zur beständigen Unterhaltung des Kaminfeuers erforderliche Holz selbst klein machte.

Inzwischen waren allerdings Verhältnisse eingetreten, die ihn ruhiger in die Zukunft sehen ließen, als sonst bei einem derartig radikalen Schritt möglich gewesen wäre. Ihm war in Berlin der Lehrstuhl der Physik an der Universität angetragen worden: ein Zeichen für das große und einstimmige Ansehen, das sich inzwischen an seine Person geheftet hatte. Van 't Hoff lehnte diese ungewöhnliche Auszeichnung ab. Mancherlei mag dazu beigetragen haben. Einmal das Erholungsbedürfnis des durch ungeheure Arbeit und den Kampf gegen niedrige persönliche Verdächtigung erschöpften Organismus; ferner aber mag wohl entscheidend der Wunsch mitgewirkt haben, der geliebten Wissenschaft, die ihm so reiche Gaben geschenkt hatte, treu

zu bleiben. Endlich darf auch vermutet werden, daß die Neigung zum Unterricht, die ohnedies bei Forschern seines Typus relativ gering und auf wenige junge Jahre beschränkt zu sein pflegt, bei ihm bereits ihr Ende erreicht hatte, so daß die sehr starken Ansprüche der Berliner Professur gerade nach dieser Richtung ihm bei der gewohnten, überaus bescheidenen Selbstbeurteilung unerfüllbar erschienen.

Inzwischen hatte man aber in Berlin nicht aufgegeben, den großen Forscher in irgend einer Form zu gewinnen.

Die Voraussetzung dazu, nämlich ein von allen nebensächlichen Beanspruchungen freies, allein der Forschung gewidmetes Dasein, war bereits aus den geführten Verhandlungen ersichtlich geworden. So wurde denn eine Stellung an der Akademie der Wissenschaften so ausgestattet, daß sie allen derartigen Wünschen entsprach, und gegen Ende 1895 siedelte van 't Hoff endgültig nach Berlin über. Mit der Universität war er durch eine Honorarprofessur verbunden, deren Pflichten er auf das gewissenhafteste durch die Abhaltung von Vorlesungen erfüllte, von denen ihn nur schwere Krankheit fernhielt. Auch nahm er in das bescheidene Laboratorium, das er sich in einer Privatwohnung einrichtete, einzelne Schüler auf, jedoch unter der Voraussetzung, daß sie an seinen Forschungsarbeiten teilnahmen, ohne auf Anleitung zu persönlichen Forschungen Anspruch zu erheben. Hierbei wurde er auf das Hingebungsvollste durch seinen Schüler und Freund Meyerhoffer unterstützt, der ihm sein ganzes Dasein gewidmet hatte und nur in seinem Lichte leben mochte. Leider ging er dem Meister 1906 im Tode voraus.

In Berlin begann van 't Hoff die letzte Reihe seiner Forschungen, die er noch ein Jahr vor seinem Tode, vielleicht in der Empfindung des nahenden Endes, abgeschlossen und organisatorisch für ihre künftige, von ihm unabhängige Entwicklung vorbereitet hatte. Es waren dies seine Arbeiten über die ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere die Erscheinungen des Staßfurter Salzlagere.

Van't Hoff hat selbst gelegentlich einer Ehrung, die er im Zusammenhange mit diesen Forschungen erhielt, auf das seltsame Verhältnis hingewiesen, in welchem diese Arbeit zu denen stand, die seinen Ruf begründet hatten. Das Kohlenstofftetraeder war ein plötzlicher Gedanke gewesen, und die Ausarbeitung der wenigen Seiten seiner ersten Veröffentlichung hatte nur einige Tage in Anspruch genommen. Nur wenige Wochen hätte andererseits die Gestaltung der Lösungstheorie beansprucht, während die Durchführung des Arbeitsprogrammes der Staßfurter Salze anderthalb Dezennien verbraucht hatte. Und doch wird niemand dieses letzte Werk entsprechend dem darauf gewendeten Zeitverbrauch als das höchste ansehen.

Zwar der stetige Zusammenhang mit den früheren Forschungen war durchaus vorhanden, wie dies ja bei seinem streng systematischen Geiste eine Notwendigkeit war. In seinen *Études de dynamique chimique* hatte er bereits auf das besondere Verhalten der von ihm gekennzeichneten »kondensierten Systeme« hingewiesen, und seine experimentellen Studien kehrten gern und oft auf Einzelfälle solcher Gebilde zurück. Hier sah er nun ein verwickeltes Problem vor sich, dessen Lösung mit Hilfe des allgemeinen Gedankens sicher durchzuführen war, und das sich zudem mit einfachen experimentellen Hilfsmitteln durchführen ließ. So wendete er sich dieser Aufgabe zu, wobei er vielleicht im Untergrunde seines Denkens durch die Erwägung geleitet wurde, durch die Bearbeitung dieser eigenartig auf Deutschland beschränkten, wirtschaftlich hochwichtigen Erscheinung den Dank zu betätigen, den er diesem seinem zweiten Vaterlande gegenüber empfand.

So vorzüglich nun auch van 't Hoff diese große Arbeit durchgeführt hat und so reich sie an scharfsinnigen Einzelheiten ist: den Vergleich mit seinen früheren Leistungen hält sie nicht aus, da sie keinen gedanklichen Fortschritt von gleicher Großartigkeit wie die früheren enthält. Es klingt wie Undank, ja wie Ungehörigkeit, wenn an dieser Stelle derartiges ausgesprochen wird. Aber ich weiß aus wiederholten Unterredungen, daß der verewigte Freund selbst nicht anders dachte, und daß es seinem strengen Wahrheitssinne höchst zuwider wäre, wenn an dieser Stelle die Linie seines Lebens abweichend von der Wirklichkeit zu ziehen versucht werden sollte. So wollen wir in seinem Sinne zu handeln uns bemühen, indem wir das Allgemeine und Grundsätzliche aus dem Tatbestande entnehmen.

Man darf aus den vorher erwähnten Bemerkungen über die kurzen Zeiträume, in welchen die großen Gedanken aus seinen Jugendjahren zum Ausdruck gelangt sind, nicht etwa entnehmen, daß sie vom Himmel und aus der Götter Schoß gefallen waren, wie das der Dichter schildert. Solche Dinge sind immer das Ergebnis angestrengtester innerer Arbeit, nur daß sie gewöhnlich nicht als der unmittelbare Endpunkt einer Gedankenreihe erscheinen, sondern nach den Beschreibungen eines sicherlich Zuständigen, nämlich Helmholtzens, aus einem mit unsäglichlicher Arbeit anscheinend vergeblichen Grübelns bereiteten Boden in einem Augenblicke harmonischer Betätigung der gesamten Energien plötzlich aufblühen. Ein solches Erlebnis ist derart überwältigend, daß nur das Glück dieser plötzlichen Empfängnis, nicht aber die Mühsal des vorangegangenen Grübelns im Gedächtnis zu bleiben pflegt. Die persönliche Geschichte der großen Forscher aber lehrt, daß nur zu oft ein derart großes Erlebnis als-

bald mit schwerer Krankheit bezahlt werden muß. Es ist also mit großen Entdeckungen nicht wie mit gewöhnlichen Dingen, in denen man durch mehrfache Wiederholung Übung gewinnt, so daß die Sache um so besser gelingt, je öfter sie ausgeführt worden ist; sondern es ist vielmehr umgekehrt so, daß jeder große Gedanke eine Erschöpfung hinterläßt, die nicht selten über das ganze Leben des Glücklichen-Unglücklichen reicht, dem ein solches außerordentliches Geschick gegönnt gewesen ist. Also Schöpferarbeit, das Höchste, was uns Menschen vergönnt ist, bringt auch höchste Erschöpfung mit sich, da wir alle dem Gesetz von der Unerschaffbarkeit der Energie unterliegen.

Und im Falle unseres Freundes haben wir es mit der wunderbaren Erscheinung zu tun, daß sich bei ihm in die kurze Frist eines Jahrzehnts drei solche schöpferische Taten zusammengedrängt haben, daß er dreimal Leistungen vollbracht hat, von denen jede einzelne reichlich genügt hätte, ihrem Schöpfer den ersten Rang in seinem Gebiete anzuweisen. Wir erkennen dies daran, daß die anderen Forscher, die gleichzeitig und unabhängig auf dem einen oder anderen dieser Gebiete mit ähnlichen Gedanken vorgegangen sind, sämtlich ihre schöpferischen Fähigkeiten an je einem einzelnen dieser Gedanken verbraucht haben. Hatte sich unser Forscher solchergestalt dreifach den Allerbesten seiner Zeit überlegen gezeigt, so wäre es Vermessenheit, noch mehr solche einzigartige Leistungen von ihm zu erwarten oder gar zu verlangen.

Er selbst hat indessen nie aufgehört, derartiges von sich zu verlangen. Nachdem er vor fünf Jahren jene schwere Krankheit überstanden hatte, die uns alle wochenlang in fiebernder Sorge erhielt, verplauderte ich mit ihm wieder einmal einige Stunden nach alter Weise in wissenschaftlichen Erinnerungen und Zukunftsplänen. Da setzte er mir in feinsinnigster und tiefstgreifender Weise auseinander, welche Arbeiten er nunmehr nach pflichtgemäßer Beendigung der Kaliuntersuchungen vorzunehmen gedachte. Es war wieder ein Problem von allergrößtem Umfang und grundlegender Bedeutung, dem er seine Kraft widmen wollte: die Bildung der organischen Stoffe aus anorganischem Material in der grünen Pflanze, also jener Vorgang, auf welchem primär alles irdische Leben überhaupt beruht. Und mit der stillen, ein wenig ironischen Heiterkeit, die jene letzten Lebensjahre verklärte, legte er mir dar, wie gut gerade diese Arbeit sich mit seinen persönlichen Verhältnissen, insbesondere mit der Notwendigkeit, sich den unabwendbaren Beanspruchungen der großen Stadt zu entziehen, vereinigen würde. Auch für die äußeren Bedingungen: ein geeignetes Laboratorium in Dahlem,

nahe seinem Hause, war bereits gesorgt, und zwei kurze Abhandlungen, die er der Akademie der Wissenschaften mitgeteilt hatte, ließen den Weg erkennen, auf dem er sich der zentralen Aufgabe nähern wollte. Aber der halb zerstörte Organismus reagierte mit fieberischer Temperaturerhöhung auf jede kleine Anstrengung, und so mußte jedes Stück Arbeit im eigentlichen Wortsinne mit einem Stück Leben bezahlt werden.

So ist er von uns geschieden. Der Mann, der mit dem Herzblute seiner Jugend der Menschheit ungeheure Gaben erkaufte hatte, zwang in unermüdlicher Treue den erschöpften Organismus zu immer wieder erneutem Dienste für die Wissenschaft. Bewunderungswürdig erscheint uns der Held, der im Sturme der Schlacht unter den höchsten Erregungen eines leidenschaftlichen Kampfes das eigene Leben nicht achtet, um den Sieg seiner Sache erringen zu helfen. Aber unvergleichlich viel höher steht hier der Mann der Wissenschaft, der in stiller Sammlung, mit klarster Übersicht der Tatsachen, tagtäglich das Opfer des eigenen Lebens einer Pflicht bringt, die nur er selbst sich auferlegt hat. Aus seinen Leidensjahren haben wir eine kleine Schrift, die er unter dem Titel: Sanatoriumsbetrachtungen veröffentlicht hat. Es ist ebenso tief erschütternd wie unvergleichlich erhebend zu betrachten, wie er hier die Erscheinungen des unaufhaltsam verrinnenden eigenen Lebens mit objektiver Wissenschaftlichkeit untersucht und zur Lösung biologischer Probleme zu verwerten sich bemüht. Solcher stillen und bewußten Heldengröße gegenüber müssen wir uns fragen, ob nicht das, was er uns durch sein Sterben gelehrt hat, das Größte von allem gewesen ist!

Wilhelm Ostwald.
