

Klassische Texte der Wissenschaft

Georg Schwedt

Wilhelm Ostwald

Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie



Springer Spektrum

Klassische Texte der Wissenschaft

Founding Editors

Olaf Breidbach, Universität Jena, Inst für Geschichte der Medizin, Jena, Deutschland
Jürgen Jost, Max-Planck-Institut für Mathematik in den Naturwissenschaften, Leipzig,
Deutschland

Reihe herausgegeben von

Jürgen Jost, Max-Planck-Institut für Mathematik in den Naturwissenschaften, Leipzig,
Deutschland
Armin Stock, Universität Würzburg, Zentrum für Geschichte der Psychologie,
Würzburg, Deutschland

Die Reihe bietet zentrale Publikationen der Wissenschaftsentwicklung der Mathematik, Naturwissenschaften, Psychologie und Medizin in sorgfältig edierten, detailliert kommentierten und kompetent interpretierten Neuausgaben. In informativer und leicht lesbarer Form erschließen die von renommierten WissenschaftlerInnen stammenden Kommentare den historischen und wissenschaftlichen Hintergrund der Werke und schaffen so eine verlässliche Grundlage für Seminare an Universitäten, Fachhochschulen und Schulen wie auch zu einer ersten Orientierung für am Thema Interessierte.

Weitere Bände in der Reihe <http://www.springer.com/series/11468>

Georg Schwedt

Wilhelm Ostwald

Die wissenschaftlichen Grundlagen der
analytischen Chemie

Georg Schwedt
Bonn, Deutschland

ISSN 2522-865X ISSN 2522-8668 (electronic)
Klassische Texte der Wissenschaft
ISBN 978-3-662-61610-9 ISBN 978-3-662-61611-6 (eBook)
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-61611-6>

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© Der/die Herausgeber bzw. der/die Autor(en), exklusiv lizenziert durch Springer-Verlag GmbH, DE, ein Teil von Springer Nature 2021

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von allgemein beschreibenden Bezeichnungen, Marken, Unternehmensnamen etc. in diesem Werk bedeutet nicht, dass diese frei durch jedermann benutzt werden dürfen. Die Berechtigung zur Benutzung unterliegt, auch ohne gesonderten Hinweis hierzu, den Regeln des Markenrechts. Die Rechte des jeweiligen Zeicheninhabers sind zu beachten.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag, noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Planung: Stefanie Wolf

Springer Spektrum ist ein Imprint der eingetragenen Gesellschaft Springer-Verlag GmbH, DE und ist ein Teil von Springer Nature.

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Heidelberger Platz 3, 14197 Berlin, Germany

Inhaltsverzeichnis

1	Kommentar von Georg Schwedt	1
1.1	Sein Lebensweg	1
1.2	Zum schriftstellerischen Werk von Ostwald	10
1.3	Von der Ionenlehre zu den wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie	12
1.3.1	Von den Substanz- zu den Ionen-Konzentrationen am Beispiel der Mineralwasser-Analytik.	12
1.3.2	Zur historischen Entwicklung der Ionentheorie.	15
1.4	Hittorf und Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften	19
1.5	Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie	22
1.5.1	Die ersten Hochschullehrerbücher für analytische Chemie.	22
1.6	Ostwald und sein Werk „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“	24
1.6.1	Vergleichbare Lehrbücher aus der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts.	34
2	Wilhelm Ostwald: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie	39



1.1 Sein Lebensweg

Friedrich Wilhelm Ostwald wurde am 2. September 1853 als Sohn des Böttchermeisters Wilhelm Gottfried Ostwald und dessen Ehefrau Elisabeth (geb. Leuckel) in Riga geboren – damals zum Russischen Kaiserreich gehörend (heute Lettland). Die Vorfahren der Familie stammten aus Hessen und Berlin. Er besuchte von 1864 bis 1871 das Realgymnasium in Riga und begann dort sich für die Chemie zu interessieren und selbst zu experimentieren. Seine Mutter vermittelte ihm das Interesse an Literatur, Theater und Malerei. Sein Vater hatte für ihn eine technische Ausbildung zum Ingenieur vorgesehen, stimmte aber einem Chemiestudium zu. Ostwald begann 1872 sein Studium an der Universität Dorpat (heute Tartu, Estland – älteste Universität Estlands, gegründet 1632 unter König Gustav Adolf II. von Schweden). Nach Abschluss des Studiums 1875 mit einer Kandidatenarbeit (nach russischen Vorschriften – dem heutigen Bachelor ungefähr entsprechend) „Über die chemische Massenwirkung des Wassers“ (darin u. a. über die Hydrolyse von Bismuttrichlorid) wurde er Assistent – zunächst im physikalischen Institut bei Arthur von Oettingen (1836–1920), dann im chemischen Institut bei Carl Schmitt (1822–1894; deutsch-baltischer Arzt und Chemiker, Schüler von Liebig). 1877 legte er seine Magisterarbeit zum Thema „Volumchemische Studien über Affinität“ und 1878 seine Dissertation über „Volumchemische und optisch-chemische Studien“² vor. 1880 wurde er Privatdozent für physikalische Chemie an der Universität Dorpat und war zugleich als Lehrer für Physik, Mathematik und Chemie an einer Mittelschule tätig. Mit einer Empfehlung seines Lehrers Carl Schmidt erhielt er 1881 eine Professur am Polytechnikum (gegründet 1862, heute Technische Universität) zu Riga. Die Empfehlung lautete:

Ostwald ist mein mehrjähriger Assistent, vorher der des physikalischen Instituts; er wird ein Stern erster Größe, auf dem Grenzgebiete zwischen Chemie und Physik,

*dessen Bearbeitung beiderseitige gleichgründliche Durchbildung zur unerläßlichen Bedingung tüchtiger Erfolge macht. Ostwald ist außerdem ein sehr geschickter und gewandter Experimentator, Mechaniker und Glasbläser etc., der sich seine Apparate in ingenösester Weise, trotz dem besten Mechanikus zusammenbläst und arrangiert, eine unermüdliche Arbeitskraft, besitzt eine treffliche mündliche und schriftliche Darstellungsgabe, klar, concis, streng logisch, auch für weitere Kreise geeignet...*¹

Ab 1882 wirkte Ostwald als Professor der Chemie und Ordinarius am Polytechnikum. Das Polytechnikum Riga wurde von Rigaer Kaufleuten und deutschbaltischen Körperschaften initiiert; Zar Alexander I. gab zur der Einrichtung 1861 die Erlaubnis. Es wurde nach dem Vorbild mitteleuropäischer Technischer Hochschulen von 1862 bis 1896 von der Gemeinschaft der Deutsch-Balten als private Deutsche Technische Hochschule mit vier technischen Fakultäten (Architektur, Ingenieurwesen, Maschinenbau und Chemie) unterhalten. Die Unterrichtssprache war Deutsch. Das Studium in Chemie erfolgte wie ein Schulunterricht und mit dem Ziel Industriechemiker auszubilden.

Ostwald war der erste Professor mit einem Chemiestudium, der eigene Forschungen aufzuweisen hatte und auch weiter verfolgte. Schwerpunkte sind Untersuchungen zur chemischen Affinitätslehre und zur Dynamik chemischer Reaktionen, wofür er seinen „Urthermostaten“ entwickelte.³

1883 und 1887 unternahm Ostwald Studienreisen durch das deutschsprachige Mitteleuropa, auf denen er in Stockholm (bzw. Uppsala) 1884 Svante Arrhenius (1859–1927; Chemie-Nobelpreis 1903) kennen lernte, mit dem eine lebenslange Freundschaft entstand. Die Studienreisen hatten auch das Ziel, von Kollegen möglichst viele organische Säuren für seine Leitfähigkeits-Untersuchungen zu erhalten. Ostwald gelang es, die Aussagen der Dissertation von Arrhenius (s. Abschn. 1.3.2) durch experimentelle Untersuchungen mithilfe von Leitfähigkeitsmessungen zu bestätigen. Die von ihm entwickelten Apparate und Methoden zur Messung von Leitfähigkeiten wurden nach und nach in vielen chemischen Laboratorien angewendet.

Auf der zweiten Studienreise erreichte ihn der Ruf des sächsischen Kultusministeriums aus Dresden auf den Lehrstuhl an der Universität Leipzig. Es war sicher kein Zufall, dass kurz zuvor im Juli 1887 von Ostwald ein Aufsatz mit dem Titel „Die Aufgaben der physikalischen Chemie“ in der Zeitschrift „Humboldt“ erschienen war. Die Zeitschrift war erst 1882 als „Monatsschrift für die gesamten Naturwissenschaften“ unter Georg Krebs (1833–1907), einem ehemaligen Dozenten des Physikalischen Vereins in Frankfurt am Main, gegründet worden. Ihr Ziel war, ein ausgewogenes Gleichgewicht zwischen der zunehmenden Spezialisierung der Naturwissenschaften und deren allgemeinem Bildungsauftrag zu halten. Krebs war u. a. Autor der Monographie „Die Erhaltung der Energie als Grundlage der neueren Physik“ (München 1877). Eine vergleichbare, noch heute erscheinende Zeitschrift ist die „Naturwissenschaftliche Rundschau“ aus Stuttgart. Das Thema Energie, chemische Reaktionen und chemische Gleichgewichte sollte auch der rote Faden für Ostwalds weitere Forschungen werden.

Ostwald war zum Zeitpunkt seiner Berufung erst 34 Jahre alt. Die Professur in Leipzig war der bisher einzige deutsche Lehrstuhl für physikalische Chemie und die

Berufung erfolgte über den Kopf der Fakultät, da zuvor andere Bewerber, u. a. Jacobus Henricus van't Hoff (1852–1911; Chemie-Nobelpreis 1901) aus Amsterdam, abgesagt hatten.

Er schuf in Leipzig das erste Zentrum für physikalische Chemie – in einer Zeit, als die Chemie von der organischen, synthetischen Chemie durch große Namen wie August Wilhelm von Hofmann (1818–1892; Schüler Liebig's) in Berlin und Adolf von Baeyer (1835–1917) in München bestimmt wurde. Aus seinem Mitarbeiterkreis gingen bedeutende Physikochemiker hervor, u. a.: Walter Nernst (1864–1941; ab 1891 in Göttingen, von 1905 an in Berlin; Chemie-Nobelpreis 1920), der u. a. die osmotische Theorie von van't Hoff mit der Dissoziationstheorie verknüpfte, Alwin Mittasch (1869–1953; ab 1904 bei der BASF), der bahnbrechende Arbeiten in der industriellen Anwendung der Katalyse durchführte, und Max Bodenstein (1871–1942), 1908 Direktor des physikalisch-chemischen Instituts der TH Hannover, ab 1923 Lehrstuhl für dieses Fach an der Universität in Berlin, der wesentliche Beiträge zur Theorie und zum Verlauf katalytischer und zu kinetischen Theorien von Gasreaktionen entwickelte.

Im Jahr 2009 feierte die Universität Leipzig ihr 600-jähriges Gründungsjubiläum. Im 19. und 20. Jahrhundert forschten und lehrten bedeutende Chemiker in Leipzig – unter ihnen Wilhelm Ostwald und Ernst Beckmann. Am 15. Mai 2009 wurde am ehemaligen „Laboratorium für angewandte Chemie“ eine Gedenktafel enthüllt, auf der beide Chemiker gewürdigt werden. Der Gebäudekomplex befindet sich in der Brüderstraße 34, Ecke Stephanstraße. Das Institut wurde 1879 zunächst als Landwirtschaftliches Institut und für das Agrikulturchemische Laboratorium eröffnet. Beckmann ließ das Gebäude ab 1897 umbauen, Ostwald konnte bereits 1897/98 in das neue Physikalisch-chemische Institut in der Linnéstraße umziehen.

Im Text der Gedenktafel ist über Ostwald und Beckmann zu lesen:

Historische Stätte der Chemie. In diesem Gebäude forschten, lehrten und wohnten Ernst Beckmann (1853–1923) Professor für angewandte Chemie und Direktor des Laboratoriums für angewandte Chemie 1897–1912 und Wilhelm Ostwald (1853–1932) Professor für physikalische Chemie und Direktor des II. Chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig 1887–1897.

(...) Wilhelm Ostwald (Nobelpreis 1909) begründete hier die weltberühmte Leipziger Schule der physikalischen Chemie, kongenial mit den späteren Nobelpreisträgern Svante Arrhenius und Walther Nernst, der hier die Nernstsche Gleichung ableitete. (...) Das im 2. Weltkrieg einzige unzerstört gebliebene chemische Universitätslaboratorium vereinte 1944 bis 1950 alle Chemiker und Pharmazeuten...

Enthüllt im 600. Jubiläumsjahr der Universität am 15. Mai 2009. GDCh Gesellschaft Deutscher Chemiker.³

In der Lehre begann Ostwald mit Grundkursen in organischer und anorganischer Chemie sowie mit dem Laborunterricht für Pharmaziestudenten und Lektionen in analytischer Chemie, ab 1888 Vorlesungen in physikalischer Chemie – s. in². Seine

Lehrveranstaltungen reichen von der Anorganischen Experimentalchemie (bis 1896) bis zur Chemischen Verwandtschaftslehre in geschichtlicher Darstellung (1904). Über die Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie nach seinem Lehrbuch hielt er auch 1898 eine Vorlesung. Nach zahlreichen Aussagen seiner Zeitgenossen waren diese Lehrveranstaltungen sehr anspruchsvoll und vor allem für Fortgeschrittene eine unerschöpfliche Quelle von Anregungen für eigene Forschungen. Im physikalisch-chemischen Praktikum hatten die Teilnehmer auch die Aufgabe, Messgeräte aus einfachen Bauteilen selbst herzustellen. Um Studenten darauf vorzubereiten, wurden Kurse zur Messtechnik durchgeführt und der Institutsmechaniker Fritz Köhler entwickelte auch Anleitungen für Versuchsanordnungen und zum Bau von solcher Geräte. Einige auf diese Weise entwickelten Mess- und Laborgeräte sind sogar in das Deutsche Museum in München gelangt.⁵ 1903 wurde Ostwald auch in den Verwaltungsrat dieses weltweit bedeutenden Technikmuseums gewählt worden, wo er von 1904 bis 1911 als Vertreter der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte tätig war.

1901 erwarb Ostwald in Großbothen bei Grimma ein Grundstück mit einem Sommerhaus – s. dazu weiter unten. Er begann zu dieser Zeit auch mit einer Vorlesung zu Naturphilosophie. Infolge des großen Andrangs musste diese nicht-chemische Vorlesung in das Auditorium Maximum verlegt werden. 1904 wurde er zum Kongress für Wissenschaft und Kunst in den USA nach St. Louis in der Sektion Philosophie eingeladen. In Leipzig spitzte sich der Konflikt mit der philosophischen Fakultät infolge dieser Aktivitäten zu. Schon um 1900 hatte sich bei Ostwald eine gewisse Lustlosigkeit im Labor und Hörsaal bemerkbar gemacht. Ein Antrag an das Ministerium, seine Professur neu zu besetzen und ihn nur als Honorarprofessor zu beschäftigen, war Ende 1900 vom Ministerium in Dresden abgelehnt worden – s. in². 1906 verließ er die Universität und widmete sich als Privatgelehrter sowohl seiner praktisch anwendbaren Farbenlehre als auch schriftstellerischen Arbeiten in seinem Landhaus in Großbothen. 1909 erhielt er den Nobelpreis für Chemie – „als Anerkennung für seine Arbeiten über die Katalyse sowie für seine grundlegenden Untersuchungen über chemische Gleichgewichtszustände und Reaktionsgeschwindigkeiten“. Er starb am 4. April 1932 in Leipzig; seine Grabstätte befindet sich in Großbothen in der Nähe seines Wohnhauses in einem aufgelassenen Steinbruch.³ Die Gedenkstätte „Wilhelm Ostwald Park“ (mit Museum) widmet sich auf vielfältige Weise seinem Leben und Wirken als Physiko-Chemiker, Nobelpreisträger und Universalgelehrter.⁴

Sein Lebenswerk als Wissenschaftler, Wissenschaftsorganisator, Hochschullehrer und auch Schriftsteller bis zu Farbenlehre, die er sich wissenschaftlich und auch als Maler widmete, spiegelt seine in Großbothen erhalten Hinterlassenschaft mit u. a. 45 Lehrbüchern und Monografien, über 1000 Artikeln, Reden und Aufsätzen, ca. 6000 Referaten und Rezensionen und über 60.000 Positionen wissenschaftlicher Briefwechsel mit ca. 5500 Personen.⁵ (Abb. 1.1).

Abb. 1.1 Porträt Ostwald –
aus: Zschr. f. physik. Chem.
Band 46 (1903)



Bereits 2005 wurde an das Wirken von Wilhelm Ostwald in Großbothen wie auch in Leipzig durch eine Tafel der „Historischen Stätten der Chemie erinnert – mit folgendem Text:

„Diese Gedenktafel erinnert an die Wohn- und Wirkungsstätte von Friedrich Wilhelm Ostwald (1853–1932) Professor für Chemie in Riga 1882–1887, Professor für physikalische Chemie in Leipzig 1887–1906, freier Forscher 1906–1932, Nobelpreisträger für Chemie 1909. Wilhelm Ostwald führte als Mitbegründer der physikalischen Chemie den Energiebegriff in die chemische Forschung ein, formulierte eine wissenschaftliche Begründung der Katalyse, entwickelte das katalytische Verfahren der Salpetersäure-Großproduktion aus Ammoniak und erarbeitete eine Lehre der Körperfarben mit Normen und Harmoniegesetzen. Weiterhin wirkte er als Naturphilosoph, Soziologe, Wissenschaftsorganisator, wissenschaftlicher Schriftsteller und Maler.“⁵

1901 hatte Ostwald das Grundstück in Großbothen mit einem Landhaus erworben, wo er sich mit seiner Familie zunächst nur in den Ferien aufhielt. Der Kaufvertrag für das

verwilderte Grundstück und das sehr renovierungsbedürftige Haus wurde am 25. Juli 1901 über eine Summe von 17.000 Mark unterzeichnet.^{1a)} Im August 1906 erfolgte der Umzug in das erweiterte Landhaus, dem er den Namen „Energie“ gab. Bis 1922 kaufte er weitere Flächen zu seinem Grundstück hinzu und bis 1926 entstanden folgende Gebäude: ein Häuschen für den Hausmeister, ein Wohnhaus im Jugendstil (heute Haus „Glückauf“) für seinen Sohn Walter, ein Sommerhäuschen (das Waldhaus) für den Sohn Wolfgang (1883–1943; ab 1935 o. Professor für Kolloidchemie in Leipzig) und ein schlichter Zweckbau (mit dem Namen „Werk“) für praktische Arbeiten zur Farbenlehre. 1978 wurde der gesamte Komplex unter Denkmalschutz gestellt. Das Ostwald-Archiv, 1936 erstmals erwähnt, wurde von Ostwalds ältester Tochter Grete Ostwald (1882–1960) eingerichtet, die auch den Nachlass ordnete und bewahrte. Im Haus „Energie vermittelt eine Ausstellung in mehreren Räumen einen eindrucksvollen Blick in sein Labor und sein schriftstellerisches Werk sowohl zu den genannten Themen der physikalischen Chemie als auch zur Farbenlehre mit eigenhändig angefertigten Landschaftsbildern und Studienblättern.³ (Abb. 1.2)

Über seine *Bücherei* und sein *Laboratorium* schrieb Ostwald in seinen „Lebenslinien“ wie folgt:

„Die *Bücherei*. Bücher hatten sich schon in Leipzig in großer Menge um mich gesammelt. Das Lehrbuch [Grundriß der allgemeinen Chemie ab 1889] und die anderen Werke machten bei der Bearbeitung ein sehr häufiges Zurückgehen auf die Quellen notwendig, daß ich das Bedürfnis hatte, die wichtigsten unter ihnen stets zur Hand zu haben. So kaufte ich die ganzen Reihen der Annalen der Physik, verschiedener chemischer Zeitschriften und die wichtigsten fremdsprachigen. Sie waren damals noch verhältnismäßig wohlfeil, da die Amerikanische Nachfrage, welche später die Preise hochgetrieben hat, erst einzusetzen begann.

Dazu kamen zahlreiche Einzelwerke, die ich wegen ihrer geschichtlichen Bedeutung besitzen wollte. Schließlich hatte ich eine Bücherei zusammen, mit deren Hilfe man ganz wohl eindringende geschichtliche Studien treiben konnte.

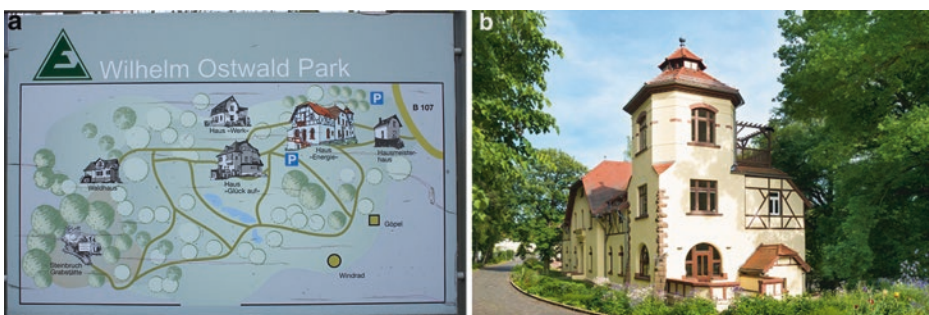


Abb. 1.2 a) Lageplan zu den Gebäuden der „Wilhelm-Ostwald-Gedenkstätte und Archiv“ –Tafel im Ostwald-Park; b) Eingang zur „Wilhelm-Ostwald-Gedenkstätte“. (Beide Fotos: © Gerda und Klaus Tschira Stiftung, mit freundlicher Genehmigung)

Zu den gekauften Werken gesellten sich bald in schnell wachsender Zahl die geschenkten und solche, welche zum Zweck der Berichterstattung in der Zeitschrift und später in den Annalen der Naturphilosophie eingeschickt wurden. Eine andere Quelle waren die dankbar gestifteten schriftstellerischen Erzeugnisse meiner früheren Schüler, die sich gleichfalls schnell vermehrten. Sonderdrucke von Einzeluntersuchungen bildeten die Hauptmenge. Daneben aber konnte ich deutlich feststellen, daß meine eigene unaufhaltsame Schriftstellerei ansteckend auf die Arbeitsgenossen gewirkt hatte. Viele von ihnen versuchten sich in größeren Zusammenfassungen, namentlich wenn sie anderen Sprachgemeinde abgehörten, und die methodische Sorgfalt, welche hierbei je nach dem Können des Autors entwickelt wurde, überzeugte mich von dem Eindruck meiner dahin gerichteten Bemühungen.

Das Ergebnis war schließlich ein Ozean von bedrucktem Papier, der sich durch Vermittlung der Post täglich vermehrte, namentlich als die Zeit eintrat, wo die wissenschaftlichen Gesellschaften der verschiedenen Länder mir die Auszeichnung der Aufnahme ehrenhalber erwiesen.

Es waren somit alle Bedingungen für das Dasein gegeben, welches ich als den Inhalt der kommenden Jahre vermutet hatte. Ich nahm an, daß ich mich in einzelnen wissenschaftsgeschichtliche Fragen vertiefen würde, die mit viel mehr Einzelheiten ausgearbeitet werden sollten, als ich es mir in meinem ersten Geschichtswerke über Elektrochemie gestatten durfte. (...)“ (Abb. 1.3)

Das Laboratorium. Neben der Bücherei war ein hinreichend großer, nach Norden gelegener Raum für Laboratoriumszwecke vorgesehen. Ich stattete ihn mit Arbeitstischen und Gestellen aus, in denen ich eine ziemlich reiche Sammlung der wichtigsten chemischen Stoffe unterbrachte, die so mannigfaltig bemessen war, daß ich die meisten Versuche, die mir in den Sinn kamen, alsbald ausführen konnte, ohne erst die nötigen Stoffe bestellen und erwarten zu müssen. Nur erwies sich in der Folge, daß ich den Maßstab weit überschätzt hatte, da ich ihn unwillkürlich etwas nach den Bedürfnissen der von mir früher geleiteten Unterrichtsanstalten gewählt hatte. So zehre ich jetzt nach mehr als zwanzig Jahren vielfach von den Vorräten, die damals beschafft wurden.

Die Gewohnheit, etwas größere Summen für solche Dinge und für physikalische Geräte auszugeben, die ich brauchte oder zu gebrauchen gedachte, mußte ich mir erst aneignen. Denn bisher hatte mir stets amtlich beschafftes Material zur freien Verfügung gestanden, und es kam mir fast wie Verschwendung vor, wenn ich es nun aus eigener Tasche bezahlte. Größere Posten waren für mich meist der Anlaß, bisher abgelehnte oder aufgeschobene literarische Arbeiten auszuführen, deren Honorar dann viel mehr betrug, als jene wissenschaftlichen Ausgaben. Da damals die Zukunft meiner Kinder noch ungewiß war, hielt ich mich für verpflichtet, für sie ein möglichst großes Barkapital zu sammeln und entschloß mich nicht gern zu einer Minderung dieser Bestände. Später, als dieses nach dem Weltkrieg verloren gegangen war, erwiesen sich jene Anschaffungen als die dauerhafteren Werte.

So wurde auch das Laboratorium bald in Betrieb genommen. Ich hatte schon in Leipzig begonnen, meine chemischen und physikalischen Kenntnisse auf Fragen

Abb. 1.3 Titelseite von Ostwald's „Elektrochemie: Ihre Geschichte und Lehre“ (1896) mit 1151 S

ELEKTROCHEMIE

IHRE GESCHICHTE UND LEHRE

VON

DR. WILHELM OSTWALD,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG.

MIT 260 NACHBILDUNGEN GESCHICHTLICHER ORIGINALFIGUREN.



LEIPZIG,

VERLAG VON VEIT & COMP.

1896.

der Maltechnik anzuwenden und arbeitete nun, wenn auch ohne besondere Eile, in gleicher Richtung weiter. Auch diese Beschäftigung hatte schließlich viel weitreichendere Folgen, als ich damals voraussehen konnte. Denn sie bahnte mir den Weg zur Entwicklung der messenden Farbenlehre, welche mir noch eine zehnjährige Periode experimenteller Arbeit bringen sollte, die allerdings durchsetzt und getragen war von mannigfaltiger und schwieriger Gedankenarbeit (Abb. 1.4).

Alle diese Dinge sind nur dadurch möglich geworden, daß die abnehmenden Energien meiner späteren Jahre dank der Freiheit von amtlicher Zeitvergeudung restlos solchen allgemeinen Aufgaben gewidmet werden konnten.“⁶



Abb. 1.4 Foto ehemaliges Labor im Haus „Energie“. (© Gerda und Klaus Tschira Stiftung, mit freundlicher Genehmigung)

In Standard-Lehrbüchern der Anorganischen Chemie sind mit Ostwalds Namen noch heute folgende Gesetze bzw. Verfahren verbunden:

- *Ostwaldsche Stufenregel*: „Ein in mehreren Energiezuständen vorkommendes chemisches System geht beim Entzug von Energie nicht direkt, sondern stufenweise in einen energieärmeren Zustand über.“⁷
- *Ostwaldsches Verdünnungsgesetz*: Der Dissoziationsgrad eines schwachen Elektrolyten nimmt mit der Verdünnung von dessen wässriger Lösung zu.
- *Ostwald-Verfahren*: Darstellung von Salpetersäure nach dem Verfahren der „katalytischen Ammoniak-Verbrennung“ (Ammoniak wird mit überschüssiger Luft für sehr kurze Zeit bei hoher Temperatur mit einem Platin-Katalysatornetz in Berührung gebracht).

Über Ostwalds Leben und Wirken hat u. a. Paul Walden (1863–1957), der 1883 am Polytechnikum Riga seine erste Professur für analytische und physikalische Chemie erhielt, eine Biographie verfasst.⁸

Wilhelm Ostwald gehört zu den bedeutendsten Vertretern der Physikalischen Chemie. Sein Wirken ist jedoch nicht allein auf dieses spezielle Gebiet der Chemie beschränkt, wie bereits sein Lebenslauf erkennen lässt. Diese weiteren, auch philosophischen, psychologischen und pädagogischen Bereiche können hier nur kurz erwähnt werden. Dazu gehören seine schriftstellerischen Arbeiten – zahlreiche Lehrbücher, die Gründung

der Zeitschrift für physikalische Chemie 1887, die Reihen „Ostwald’s Klassiker der exakten Wissenschaften“ (ab 1893) – s. auch Kap. 3 – und „Große Männer. Studien zur Biologie des Genies“ (ab 1909 – 3. Band (1912) zu van’t Hoff, 11. und letzter Band 1932 zu Arrhenius), seine Mitwirkung in wissenschaftlichen Organisationen (z. B. Vorsitzender der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, heute Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie), als Philosoph, sein Bemühungen um ein wissenschaftlich begründetes Farbsystem (farbtheoretische Studien, auch zur Normierung und zur Schaffung eines Ordnungssystems der Farben), Engagement im Deutschen Monistenbund, einer freidenkerischen Organisation des frühen 20. Jahrhunderts. 1920 gründete er die Firma „Energie-Werke GmbH“, in der Anschauungs- und Schulungsmaterial zu seiner Farbenlehre hergestellt wurde. Über sein Leben und Wirken berichtete er selbst in einer dreibändigen Autobiographie mit dem Titel „Lebenslinien. Eine Selbstbiographie“.⁹

1.2 Zum schriftstellerischen Werk von Ostwald

Im vorigen Kapitel wurden bereits einige Werke von Ostwald genannt. Seine Buchpublikationen beginnen schon in Riga mit dem „Lehrbuch der Allgemeinen Chemie“ (1885; I. Band, 855 S.). 1887 folgte der II. Band – insgesamt 1764 Seiten. 1887 begründete Ostwald – zusammen mit van’t Hoff – die „Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre“ (Abb. 1.5).

Jacobus Henricus van’t Hoff (1852–1911) war ein niederländischer Chemiker und der erste Nobelpreisträger für Chemie (1901). Er war ab 1878 Ordinarius an der Universität Amsterdam und erhielt 1896 einen Ruf an die Preußische Akademie der Wissenschaften in Berlin, wo er bis zu seinem Tod wirkte. Noch in Amsterdam veröffentlichte er 1887 seine grundlegende Arbeit über „Die Rolle des osmotischen Druckes in Analogie zwischen Lösungen und Gasen“. Darin stellte er fest, dass für die in stark verdünnten Lösungen vorliegende Stoffe die Gasgesetze gelten, Ostwald und Arrhenius erkannten

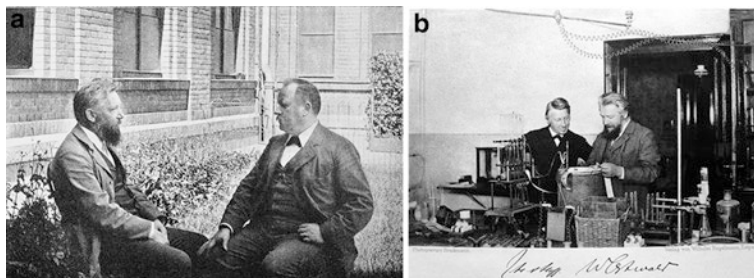


Abb. 1.5 a Ostwald und Arrhenius (aus: Popular Science Monthly – The Progress of Science Vol. 65 (1904) p. 94; b van’t Hoff und Ostwald im Labor 1905 (Zeitschrift für Physikalische Chemie Band 50, 1905)

die Bedeutung dieser Untersuchungen und van't Hoff's Überlegungen trugen dann entscheidend zur Entwicklung der Ionentheorie (Dissoziation in wässrigen Lösungen) bei. Van't Hoff arbeitete auch über den Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und Konstitution und über Gesetzmäßigkeiten des chemischen Gleichgewichts; so entsteht u. a. die *van't Hoff'sche Regel* (Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel = RGT-Regel). Seine Grabstätte befindet sich auf dem Städtischen Friedhof Berlin-Dahlem an der Königin-Luise-Straße.¹⁰

Ostwald formulierte im ersten Band Zweck und Ziel dieser neuen Fachzeitschrift:

„Entsprechend ihren Zwecken soll die neue Zeitschrift *experimentelle Forschungen an erster Stelle bringen* [im Original gesperrt gedruckt; G.S.]. Wenn man auch nicht zu kühn in der Erfindung neuer Hypothesen sein kann, so kann man andererseits nicht zu ängstlich in ihrer Prüfung sein, und letztere beansprucht unvergleichlich mehr Arbeit und Erfahrung, als die erstere. Darum sollen die Spalten der Zeitschrift auch spekulativen und theoretischen Erörterungen nicht verschlossen sein, wenn diese mit einem sicheren und sichernden Gefolge von Thatsachen erscheinen.

Was endlich den *Austrag sachlicher Meinungsverschiedenheiten* zwischen den Fachgenossen anlangt, so soll hiermit der Grundsatz festgestellt werden, dass Abhandlungen kritisch-polemischen Inhaltes nur dann Aufnahme finden können, wenn sie sich auf Arbeiten beziehen, die in der Zeitschrift selbst veröffentlicht sind. Der Grundsatz gilt selbstverständlich nicht für solche kritische Erörterungen, welche im Anschlusse an gleichzeitigen *neue* Untersuchungen des Verfassers erforderlich erscheinen: hier muss innerhalb des sachlichen Gebietes volle Freiheit walten.

Und so sei denn die *Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre* den Fachgenossen sowie allen, denen die Entwicklung der Chemie am Herze liegt, freundlichst empfohlen.

Riga, 2. Januar 1887 Wilh. Ostwald.“

Die Zeitschrift für physikalische Chemie erscheint heute im Verlag Walter de Gruyter in Berlin.

1889 begann Ostwald mit der Reihe „Klassiker der exakten Wissenschaften (Wilhelm Engelmann Verlag, Leipzig) mit „Nr. 1 Über die Erhaltung der Kraft von Dr. H. Helmholtz. (1847)“ (bis Nr. 44/1894 von Ostwald herausgegeben – bis 1987 erschienen 275 Bände)¹¹ – s. ausführlich in Kap. 3.

Aus der Liste seiner Lehrbücher seien genannt:

1885/1887 „Lehrbuch der allgemeinen Chemie in zwei Bänden“ und 1889 „Grundriss der allgemeinen Chemie“.

1894 erschienen „Die wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie“.

1896 veröffentlichte er die „Elektrochemie: ihre Geschichte und Lehre“ (1151 S.).

1919 „Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft“.

Auch populärwissenschaftliche Bücher sind zu nennen:

1904 „Die Schule der Chemie: erste Einführung in die Chemie für jedermann“;

1906 „Leitlinien der Chemie: 7 gemeinverständliche Vorträge aus der Geschichte der

Chemie“, 1910 „Einführung in die Chemie: ein Lehrbuch zum Selbstunterricht und für höhere Lehranstalten“ (4. Aufl. 1922).

Sie stehen in der Tradition der von Julius Adolph Stöckhardt (1809–1886; Agrikulturchemiker) stammenden „Schule der Chemie oder Erster Unterricht in der Chemie, verständlich durch einfache Experimente. Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung, insbesondere für angehende Apotheker, Landwirthe, Gewerbetreibende etc.“ (1. Aufl. 1846; 10. Aufl. 1858; 19. Aufl. 1881, 22. Aufl. 1920).

Besonders bemerkenswert ist sein Buch „Die Schule der Chemie“, das im Unterschied zu Stöckhardts Werk, das Ostwald in seiner Jugend im Elternhaus offensichtlich gekannt und benutzt hat, in Dialogform zwischen Schüler und Lehrer aufgebaut ist. Die ersten Kapitel beinhalten die allgemeinen Eigenschaften chemischer Stoffe, wie sie auch für die analytische Chemie genutzt werden. So werden in Gesprächen u. a. Stoffe und Gemenge, Lösungen, Schmelzen und Erstarren, Verdampfen und Sieden, Messen, Dichte und die Verbrennung behandelt. In den Gesprächen werden auch Experimente so beschrieben, dass sie vom Leser selbst durchgeführt werden können. 1904 erschien dieses populärwissenschaftliche Werk in zwei Bänden – der zweite Teil widmet sich der Chemie der wichtigsten Elemente und Verbindungen – vom Chlor bis zum Gold und Platin.

Außerhalb der Chemieliteratur sind vor allem seine „Farbenfibel“ (Erstauflage 1917 – bis 1930 insgesamt 14 Auflagen erschienen), der „Ostwaldsche Farbatlas“ (1917/1918) und seine „Malerbriefe. Beiträge zur Theorie und Praxis der Malerei“ (Leipzig 1904) zu nennen. Als philosophisch-soziologisches Werk gilt das Buch „Energetische Grundlagen der Kulturwissenschaft“ (Leipzig 1909).

1.3 Von der Ionenlehre zu den wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie

1.3.1 Von den Substanz- zu den Ionen-Konzentrationen am Beispiel der Mineralwasser-Analytik

Heute enthält jedes Etikett einer Mineralwasser-Flasche die Inhaltsangaben an Mineralstoffen in *Ionenkonzentrationen*. Bis um 1900 jedoch hatte sich die Ionenlehre in der Praxis noch nicht durchgesetzt. So wurden alle Analysenergebnisse z. B. des bekannten Analytikers Carl Remigius Fresenius (1818–1897) in Form von Substanzkonzentrationen angegeben – anstelle der Ionenkonzentrationen von Na^+ und Cl^- also die Konzentration von NaCl . Wissenschaftshistorisch interessant sind die Ausführungen zu diesen Angaben sowohl im Lehrbuch von Fresenius als auch im ersten Deutschen Bäderbuch von 1907. Bis dahin wurden alle Analysenergebnisse zunächst qualitativ getrennt nach Basen und Säuren angegeben und nicht als Ionen – also beispielsweise für Natriumchlorid *Natron* (Base) und *Chlor* (Säure). Im Ergebnis der quantitativen Analyse folgte daraus dann Natriumchlorid (Kochsalz). Das Chlorid z. B. wurde als Silberchlorid gefällt,

ausgewogen und daraus der Gehalt an Chlor ermittelt, das danach den aus den schon bekannten Atomgewichten äquivalent den Metallen (*Basen*) zu geordnet wurde. Das bedeutet: War im Verhältnis zum Natriumgehalt ein Überschuss an Chlor(id) vorhanden, so wurde dieser Anteil der nächst folgenden (starken) *Base* Kalium zugerechnet.

Im zweiten Band seines Lehrbuches „Anleitung zur quantitativen Analyse für Anfänger und Geübtere“¹² schrieb Fresenius über seine Erfahrungen in der Mineralwasseranalytik im „Speziellen Teil“ im Abschnitt zur „Berechnung der Mineralwasseranalyse, Controlle und Zusammenstellung der Resultate“ noch 1887:

Die (...) gefundenen Resultate sind, wie man leicht ersieht, unmittelbare Ergebnisse directer Versuche, Sie sind in keiner Art abhängig von theoretischen Ansichten, welche man über die Verbindungsweise der Bestandteile unter einander haben kann. – Da jene mit der Entwicklung der Chemie sich umgestalten können, so ist es absolut nothwendig, dass in dem Bericht über eine Mineralwasseranalyse vor Allem die directen Resultate sammt den Methoden, nach denen sie erhalten wurden, mitgetheilt werden. Alsdann hat die Analyse für alle Zeiten Werth, denn sie bietet mindestens Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage, ob die Zusammensetzung eines Mineralwassers constant ist oder nicht.

Was die Principien betrifft, nach denen man in der Regel die Säuren und Basen zu Salzen zusammensetzt, so geht man von der Ansicht aus, dass die Basen und Säuren nach ihren relativen Verwandtschaften verbunden sind, d. h. man denkt sich die stärkste Base mit der stärksten Säure verbunden u. s. w., nimmt jedoch hierbei gleichzeitig Rücksicht auf die grössere oder geringere Löslichkeit der Salze, welche, wie bekannt, auf die Verwandtschaftsausäuerungen von Einfluss ist. So denkt man sich, wenn im gekochten Wasser [ohne Calciumanteile, die bereits als Calciumcarbonat ausgefallen sind, G.S.] Kalk, Kali und Schwefelsäure enthalten sind, zuerst die Schwefelsäure an Kalk gebunden etc.[und ein eventueller Rest an Schwefelsäure=Sulfat als Kaliumsulfat vorliegt; G.S.] – Es lässt sich jedoch nicht läugnen, dass hierbei einige Willkür im Spiele ist, und dass somit, je nach der Art der Berechnung, aus denselben directen Ergebnissen verschiedene Berechnungsergebnisse erhalten werden können. –

Es läge nun zwar im Interesse der Sache, über die Art der Zusammensetzung sich zu verständigen, weil sonst die Vergleichung zweier Mineralwasser mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist; es lässt sich aber nicht erwarten, dass eine solche Vereinbarung bald erfolgen werde...

Mit dieser Vermutung, geschrieben 1887, sollte Fresenius Recht behalten. Erst zwei Jahrzehnte später, 1907, veröffentlichten Ernst Jacob Hintz (1854–1934, Schwiegersohn von Fresenius, 1897–1912 auch Mitinhaber des Chemischen Laboratoriums von Fresenius in Wiesbaden) und Jacques-Leo Grünhut (1863–1921, Nahrungsmittelchemiker, von 1895 bis 1918 Dozent und Abteilungsvorstand bei Fresenius) ihre grundlegende und bis heute gültige Arbeit über „Besondere Grundsätze für die Darstellung der chemischen Analysenergebnisse im Deutschen Bäderbuch von 1907.“¹³

Zunächst beschrieben die Autoren die bisher übliche Praxis, so wie sie auch Fresenius schon kritisiert hatte. Und dann stellten sie fest, dass einige Wissenschaftler wie der österreichische Chemiker Ernst Ludwig (1842–1915; ab 1874 o. Professor für angewandte medizinische Chemie an der Universität) den Vorschlägen des ungarischen

Chemikers Karl (Károly) Than (1834–1908; Professor Chemie in Budapest) von 1865 folgten (Analyse der Hauptquelle von Gastein).

Der Chemiehistoriker Ferenc Szabadvary (1923–2006) schrieb in seiner „Geschichte der Analytischen Chemie“: „Er [Than] empfahl als erster, daß man die Ergebnisse von Wasseranalysen und Mineralwasseranalysen nicht in Form der Salze, sondern als Radikale in Äquivalent angebe. Diese Art der Wiedergabe von Analyseergebnissen verbreitete sich erst nach der Ionentheorie von Arrhenius auf Empfehlung von Ostwald, der die Priorität in der zweiten Auflage seines Buches „Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie“ anerkannte.“¹⁴

Hintz und Grünhut stellten dann auch fest:

„Diese Methode [von Than; G.S.] bot den Vorteil, daß sie ohne Zuhilfenahme unsicherer Annahmen eine übersichtliche Darstellung der Analyseergebnisse und einen direkten Vergleich der Zusammensetzung verschiedener Mineralwässer ermöglichte. Zu einer ähnlichen Darstellungsmethode hat schließlich die moderne Theorie der Lösungen geführt, (...). Wer sich eingehend über dieses Wissensgebiet unterrichten will, welches in den letzten Jahren dank der Arbeiten von *J. H. van't Hoff*, *W. Ostwald*, *S. Arrhenius*, *W. Nernst* und ihren Schülern eine außerordentlich Bereicherung und Erweiterung erfahren hat, findet Näheres in den in der Anmerkung verzeichneten Werken, ... (...).“¹⁵

Es werden die Lehrbücher der genannten Wissenschaftler, vor allem auch von Ostwald genannt, und damit diese auch speziell im Hinblick auf die Fortschritte in der Mineralwasseranalytik gewürdigt.

Und dann heißt es:

„... Es bedurfte erst eines abermaligen Anstoßes durch W. Ostwald, um der Ionentheorie auf dem besprochenen Gebiete endgültig Bahn zu brechen...“

Und in der Fußnote wird zitiert: „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 2. Aufl., S. 199, Leipzig 1897.“¹⁶

Die Autoren hatten daran anschließend aber auch einige Einwände:

„Diese alsbald näher auseinanderzusetzende Form der Analysendarstellung schließt sich insofern nicht ganz der Wirklichkeit an, als sie eine *vollständige* [im Original gesperrt gedruckt; G.S.] elektrolytische Dissoziation der Salze voraussetzt. Tatsächlich sind aber neben Ionen in allen Fällen auch ungespaltene Molekeln in nicht zu vernachlässigender Menge in den Mineralwässern vorhanden. Man kann daran denken, bei der Berechnung der Analysen auch dies zu berücksichtigen und mit Hilfe des Gesetzes der Massenwirkung für jedes Wasser die wahre Ionenkonzentration und die Konzentration der einzelnen ungespaltenen Salzmolekeln zu ermitteln. Grundsätzlich steht der Lösung einer solchen Aufgabe nichts im Wege, in Wirklichkeit wird sie sich jedoch außerordentlich schwierig gestalten.“¹⁵

Und dann führen sie dafür ein bekanntes Beispiel an:

„In der Pyrmonter Salztrinkquelle haben wir z. B. 10 verschiedene Kationen und 8 verschiedene Anionen aufgefunden. Diese Ionen müssen im Mineralwasser nicht nur im freien Zustand, sondern auch in *sämtlichen möglichen* [im Originaltext gesperrt gedruckt; G.S.] Kombinationen zu Salzen vereinigt sich finden, d. h. es werden neben

$10+8=18$ freien Ionen noch $10 \cdot 8=80$ verschiedene Salze vorkommen. Um die Konzentration eines jeden einzelnen dieser 98 Bestandteile zu ermitteln, hätte man also ein System von 98 Gleichungen mit 98 Unbekannten aufzulösen. Wir geben zu, daß durch einige naheliegende vereinfachende Annahmen diese Zahl herabgemindert werden kann, aber auch dann wird die zu lösende Aufgabe in rechnerischer Beziehung immer noch ziemlich verwickelt und auf alle Fälle sehr langwierig sein. Hierzu kommt, daß die erforderlichen Konstanten der einzelnen Massenwirkungs-Gleichungen durchaus nicht alle mit hinreichender Sicherheit bestimmt, ja zum Teil noch völlig unbekannt sind. Schließlich wissen wir noch nicht, ob in komplexen Lösungen dieselben Konstanten Gültigkeit besitzen, die wir an einfachen Lösungen ermitteln.

So stellen sich der Ausführung derartiger Berechnungen in der Praxis sehr erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Für die Zwecke dieses Buches konnte um so eher davon abgesehen werden, als ein Bedürfnis nach derartige berechneten Analysen nicht anerkannt werden kann, da die heutige Medizin besondere Schlüsse darauf nicht aufzubauen vermochte.¹⁶

Als „Grundlagen der Neuberechnung“ nennen sie dann folgende allgemeine Bedingungen:

„Als Grundlage der Darstellung der Mineralwasseranalysen in diesem Buche ist das Prinzip angenommen, alle Bestandteile, die einer praktisch in Betracht kommenden elektrolytischen Dissoziation fähig sind, als Ionen, alle übrigen als Molekeln aufzuführen.“¹⁶

Aus diesen ausführlichen Zitaten wird die große Bedeutung der Ionenlehre auch für die Mineralwasseranalytik deutlich, die zu einer vollständigen Neuorientierung der Gehaltsangaben an Mineralstoffen und Spurenelementen um 1900 geführt hat und bis heute Bestand hat.

1.3.2 Zur historischen Entwicklung der Ionentheorie

Zu den wichtigsten Vorarbeiten zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation gehören die Untersuchungen der Physiker Friedrich Wilhelm Hittorf (1824–1914) und Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch (1840–1910). Beide beschäftigten sich mit Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit von Lösungen. Hittorf veröffentlichte seine Arbeiten „Ueber die Wanderungen von Ionen während der Elektrolyse“ zwischen 1853 und 1859.¹⁷ Kohlrausch stellte 1875 fest, dass die Äquivalentleitfähigkeit einer verdünnten Lösung eines Elektrolyten (z. B. Salzes) sich aus der Summe zweier Konstanten zusammensetzt, die eine Konstante ist abhängig vom Kation und die andere vom Anion.

„Die Untersuchungsergebnisse von Hittorf und Kohlrausch führten in mehrfacher Hinsicht zu der Theorie der elektrolytischen Dissoziation hin. Hittorfs Deutung der Elektrolyse als molekularer Vorgang, der den normalen Affinitätserscheinungen analog war, fand ihre Antwort in der Theorie von Arrhenius. Seine Idee, dass die Ionen im Molekül nur locker gebunden seien, war die gedankliche Vorstufe zu der Theorie der

freien Ionen. Von Kohlrauschs Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen war es nur noch ein kleiner Schritt bis zu der Idee der unabhängigen Existenz der Ionen, auch wenn keine Elektrolyse stattfand.“¹⁸

Bereits in Dorpat hatte Ostwald mit Leitfähigkeits-Messungen (konduktometrischen Messungen) von Salzlösungen unterschiedlicher Verdünnung begonnen. 1888 publizierte er sein bis heute gültiges, nach ihm benanntes *Ostwaldsches Verdünnungsgesetz*. Es beschreibt den Dissoziationsgrad schwacher Elektrolyte, d. h. den Anteil von Ionen als elektrisch geladenen Teilchen in einer Lösung, mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes. Der Dissoziationsgrad nimmt nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz mit abnehmender Konzentration eines schwachen Elektrolyten, d. h. mit zunehmender Verdünnung durch die Zugabe von Wasser zu, bis er schließlich bei hinreichender Verdünnung vollständig in Ionen zerfallen (dissoziiert) ist. Ein schwacher Elektrolyt ist beispielsweise das Anion des Salzes Dinatriumhydrogenphosphat, das Hydrogenphosphat-Anion (HPO_4^{2-}), das noch ein Wasserstoff-Ion abgespalten kann. Ostwald konnte vor allem an organischen Säuren zeigen, dass von diesen nur ein geringer Anteil in Ionen dissoziiert.

1883 schloss der schwedische Chemiker Svante Arrhenius (1859–1927, Nobelpreis 1903) seine Doktorarbeiten mit dem Titel „Recherches sur la conductivité des électrolytes“ (veröffentlicht 1884)¹⁹ ab. Aber erst 1887 erschien von Arrhenius, der 1885 bei Ostwald in Riga und daran anschließend bei Friedrich Kohlrausch in Würzburg gearbeitet hatte, die Veröffentlichung „*Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe*“²⁰. Als Begründer der *Ionentheorie* wurde von Ostwald dann auch Arrhenius anerkannt.

Wie schwierig es war, die Ionentheorie auch unter Wissenschaftlern trotz experimenteller Beweise zur Anerkennung zur verhelfen, zeigt eine von Ostwald überlieferte Begegnung: Als er bei einem Besuch in Uppsala im Laboratorium des chemischen Instituts mit dessen Direktor Per Theodor Cleve (1840–1905; ab 1874 o. Professor in Uppsala, wo Arrhenius von 1876 bis 1881 studiert und tätig gewesen war) diskutierte, hätte dieser auf ein Glas mit einer Kochsalzlösung gezeigt und ihn sinngemäß gefragt: „Sie glauben doch nicht wirklich, dass hier Natriumatome frei herumschwimmen?“ Als er diese Frage mit großer Überzeugung bejaht habe, sei er nur verwundert und kopfschüttelnd angeschaut worden.²¹

Die Ionentheorie besagt beispielsweise auch, dass Stoffe, die in Wasser positiv geladene Wasserstoff-Ionen bilden, als Säuren mit den bisher schon bekannten grundlegenden Eigenschaften zu bezeichnen sind. Und Ostwald sorgte dafür, dass die Theorie des damals erst 28 Jahre alten Arrhenius nach gemeinsamen Messungen in Stockholm Ende des 19. Jahrhunderts auch allgemein bekannt wurde.²² Arrhenius erhielt bereits 1903 den Nobelpreis für Chemie mit der Begründung: „als Anerkennung des außerordentlichen Verdienstes, den er sich durch seine Theorie über die elektrolytische Dissoziation für die Entwicklung der Chemie erworben hat.“

In seinen „Lebenslinien“ schrieb Ostwald selbst zur Geschichte und Bedeutung der Ionenlehre unter der Überschrift „Analytische Reaktionen“: „Der Begriff der freien

Ionen ergab bei der Beziehung auf physikalische und chemische Verhältnisse zahllose Anwendungen, die von seinem Schöpfer *Arrhenius* hauptsächlich nach der allgemeinen und physikalischen Seite verfolgt und entwickelt wurden. Durch die berufliche Notwendigkeit, anorganische Chemie in der Vorlesung und analytische im Laboratorium zu lehren, wurde ich gezwungen, das neue Denkmittel auf alle Einzelheiten der beiden Gebiete anzuwenden und fand alsbald auch hier wichtige und weitreichende Ergebnisse.

Schon in seiner ersten Veröffentlichung hatte *Arrhenius* hervorgehoben, daß die Unabhängigkeit der Ionen der Salze voneinander (bis auf die notwendige Gleichheit, der positiven und negativen Ladungen) sich auf alle ihre Eigenschaften erstrecken muß. Die Eigenschaften der Salzlösungen müssen sich somit einfache als Summen der Eigenschaften darstellen lassen, die den Ionen einzeln zukommen; sie müssen nach einem von mir eingeführten Ausdruck *additiv* sein.“

An einer Reihe von Beispielen zeigte er, daß solche additive Eigenschaften schon von früheren Forschern festgestellt waren, die sie allerdings nicht auf jene Ursache hatten zurückführen können.

(Jede korrekte und zuverlässige Mineralwasser-Analyse beinhaltet auch einen Ionenbilanzierung, aus der durch Addition der Äquivalente auch eine Bestätigung der Richtigkeit der Einzelergebnisse erfolgt).

„Für die analytische Chemie ergab sich aus der Freiheit der Ionen der Schluß, daß die analytischen Eigenschaften der Salzlösungen nichts anderes sind, als die analytischen Eigenschaften ihrer Ionen. Heute ist das eine Binsenweisheit; damals war es eine Entdeckung. Sie warf plötzlich das Licht der Wissenschaft in ein Gebiet, das bis dahin nur empirisch bearbeitet war und dem zusammenfassende Gedanken fehlten. Dies machte sich unwillkürlich in der allgemeinen Auffassung geltend, daß diejenigen Chemiker, welche die analytische Chemie erwählt hatten, einem geistig etwas niedrigeren Geschlecht zugeordnet wurden, als die anderen, die außerdem noch organische Synthesen und strukturechemische Betrachtungen auszuführen vrstanden.“²³

Auch heute scheint die Wissenschaft dem Chemiker *organischer Synthesen und strukturechemischer Betrachtungen* mehr Kreativität zuzubilligen als dem Analytiker. Andererseits gilt für dieses Fachgebiet, dies hier durch die fortschreitende Technologie die größten Fortschritte erzielt worden sind, die auf der Grundlage der *physikalischen Chemie* beruhen. Diese Aussage gilt sowohl für die instrumentellen Trennmethode (wie Chromatographie und Elektrophorese) als auch die spektroskopischen Methoden (Atom- und Molekülspektrometrie, einschließlich Massenspektrometrie).

Einen Beitrag zur Wissenschaftsgeschichte stellen auch die folgenden Ausführungen von Ostwald zu *Wilhelm Hittorf* dar:

„Eine wesentlich Vertiefung erhielten meine Betrachtungen durch das eigehtenden Studium von.

*W i l h e l m H i t t o r f*s klassischen Untersuchungen über die Wanderung der Ionen, welche ich damals zum Wiederabdruck in den „Klassikern“ ausgewählt und bearbeitet habe. *H i t t o r f* hatte dort einen großen Teil der Lehre von den freien Ionen

vorausgenommen, nur war ihm der letzte radikale Endpunkt dieser Gedankenreihe noch unzugänglich geblieben.“²³

Zur *elektrolytischen Dissoziation* und zum *Verdünnungsgesetz* hat sich Ostwald in seinen „Lebenslinien“ auch noch zuvor geäußert und dabei vor allem auch den Streit mit anderen Wissenschaftlern beschrieben: 2Die damalige allgemeine Meinung war, dass Ionen als elektrische geladene Teilchen, die so schon von Faraday [1791–1867] bezeichnet worden waren, erst beim Anlegen einer Spannung entstehen. Der Physiker Rudolf Clausius (1822–1888) hatte gegen diese Ansicht bereits Bedenken erhoben „und wenigstens für einen kleinen Bruchteil des Elektrolyts angenommen, daß er sich schon ohne den Strom in seine Ionen spaltet und daß diese die Elektrizität transportieren.

A r r h e n i u s dagegen zeigte, daß es mit einem kleinen Bruchteil nicht getan ist. Vielmehr muß man bei den meisten Salzen, den starken Säuren und Basen annehmen, daß sie in ihren elektrolytisch leitenden Lösungen zum größten Teil gespalten sind, so daß diese nicht sowohl Lösungen der Salze sind, sondern vielmehr Lösungen der Ionen, die durch Zerfall entstehen, neben etwas unzersetztem Salz.“²⁴

Mit dieser Hypothese ließ sich auch der bekannte Effekt bei Messungen des osmotischen Druckes erklären, der bei Salzen höher war als die molekulare Konzentration erwarten ließ. Dafür wurde damals, so Ostwald, „ein rästelhafter Faktor i , welcher die Lehre vom osmotischen Drucke verunstaltete,“²⁴ eingeführt. Arrhenius konnte zeigen, dass „diese i -Werte durchaus die von seiner Theorie geforderte Übereinstimmung zeigten.

Das ist eine Entwicklung, wie sie für ein klug erfundenes Drama nicht wirksamer erdacht werden könnte: aus dem Stein des Anstoßes wird eine ragende Triumphsäule. Ich zweifle nicht, daß von denen, die durch die steigende Wichtigkeit der Angelegenheit angezogen, ihren Weg in der Stille beobachteten, viele stark beeindruckt, vielleicht schon überzeugt wurden. Nach außen wurde zunächst hiervon nichts sichtbar. Vielmehr wirkte die Neuheit von Arrhenius' Gedanken so verblüffend, daß er zunächst vielfach instinktive Abwehrbewegungen auslöste.

Eigene Mitarbeit. Ich selbst zweifelte keinen Augenblick. Mir war die Grundidee schon aus früheren privaten Mitteilungen geläufig gewesen; sie traf mit eigenen Gedanken zusammen, die ich schon eine Jahrzehnt früher begonnen, aber nicht zu Ende geführt hatte. In meiner Magisterdissertation von 1877 lautet die dritte der beigefügten Thesen: Das Wasser zersetzt alle. Salze.

Dieser kurze Satz war der Niederschlag eines langen und immer wieder auf einsamen Wanderungen aufgenommenen Nachdenkens über das, was zwischen einem Salz und dem Wasser vor sich geht, wenn beide zu einer Lösung vereinigt sind. Alle Zeichen eines chemischen Vorganges lassen sich dabei erkennen: Wärmewirkungen, Raumänderungen, Beeinflussungen aller meßbaren Eigenschaften, die mit steigender Verdünnung relativ zunehmen. Und doch wird in den meisten Fällen das Salz durch einfaches Verdunsten des Wassers unverändert wiederhergestellt. Es mußte also eine besondere Art chemischer Vorgänge sein. Welche Art konnte ich aber nicht herausbringen. So legte ich das Problem in jenen Thesen nieder, die dazu bestimmt waren, Problematisches zu enthalten.

Nun war die Antwort auf jene alte Frage gegeben. Damit entstand auch für mich ein Anlaß, in die Angelegenheit einzugreifen und die Synthese oder Symbiose beider Lehren, die sich zunächst nur in der Aufklärung des irrationalen Faktors *i* offenbart hatte, noch inniger und selbständiger zu vollziehen. Dis geschah im unmittelbaren Anschluß an die in Riga begonnenen und durch die Übersiedelung unterbrochenen Untersuchungen der organischen Säuren.“²⁴

Zur Bedeutung der Ionentheorie für die weiteren Fortschritte in der Chemie ist von Jost Weyer zu lesen:

„Die Neuheit der Ideen brachte es mit sich, dass die Theorie der elektrolytischen Dissoziation zunächst mit Skepsis aufgenommen wurde und Arrhenius viel Kritik erfuhr. In der Anfangsphase dieser Auseinandersetzung war es insbesondere Ostwald zu verdanken, dass sich die neue Theorie verbreitete und nach und nach anerkannt wurde. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurde die Elektrochemie zu einem anerkannten Teilgebiet der Chemie. Ostwald verfasste die erste geschichtliche Darstellung dieses neuen Faches, die 1896 unter dem Titel *Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre* erschien.

Die Aufstellung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation stellt für die Geschichte der Elektrochemie eine wichtige Zäsur dar; aber die Entwicklung ging weiter. Von den Forschungsergebnissen, die auf den Erkenntnissen der Elektrochemie aufbauten, seien die Entdeckung des Elektrons durch Thomson und die elektronentheoretische Deutung der Bindung durch Lewis und Kossel genannt.“¹⁸.

1.4 Hittorf und Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften

Widerspruch zur beschriebenen Theorie der elektrolytischen Spaltung von Arrhenius – oft „mit heftiger Polemik“ vorgebracht, kamen u. a. von den Physikern bzw. Physikochemikern Gustav Heinrich Wiedemann (1826–1899; ab 1871 Lehrstuhl für Physikalische Chemie, ab 1887 für Physik, Universität Leipzig) und Heinrich Gustav Magnus (1802–1870; Prof. in Berlin), „damals maßgebende Elektrochemiker“ wie Ostwald in seinen Lebenserinnerungen schreibt. Und zu *Wilhelm Hittorf* ist bei Ostwald dann auch zu lesen, dass er ihm mit der Herausgabe von dessen Forschungsergebnissen in seiner bereits 1889 begonnenen Reihe der *Klassiker der exakten Wissenschaft* (Nr. 21 – 1891; 2. Aufl. 1903) Anerkennung zuteil kommen ließ. Denn in Wiedemanns „Handbuch des Galvanismus, in welchem sonst jede, auch die unbedeutendste Veröffentlichung erwähnt und erörtert war, (wurden) die Forschungen *Hittorfs* nur ganz kurz und ablehnend behandelt...

Mir erschien es als eine unabweisbare Pflicht, dem solange verkannten und ungerecht beurteilten Forscher durch die Aufnahme in die ‚Klassiker‘ die längst verdiente Anerkennung endlich zuteil werden zu lassen, zumal er noch lebte und als Professor in Münster tätig war. Ich hatte mich mit ihm brieflich in Verbindung gesetzt und ihn um Erlaubnis zum Abdruck gebeten. Sie wurde mir mit einem rührenden Ausdruck des

Dankes für die späte Anerkennung gewährt. Um mir aber die persönliche Unbequemlichkeit zu ersparen, die mit dem Wiederabdruck seiner Verteidigung gegen *Wiedemanns* nicht gut begründete Verurteilung verbunden war, bat er mich, alle polemischen Stücke seiner Schriften im Abdruck zu streichen und diesen auf die Mitteilung des tatsächlichen Materials und seine Deutung zu beschränken.

Diese geschah denn auch, und erst nach dem Tode beider Gegner benutzte ich die Gelegenheit einer Neuauflage, um jene Schriften nun unverkürzt zu bringen. Denn es schien mir doch wichtig, den Lesern nicht nur eine Kenntnis des wertvollen sachlichen Inhalts, sondern auch der persönlichen Schwierigkeiten zu vermitteln, die fast immer bei der Durchsetzung wichtiger neuer Gedanken gemacht werden, namentlich wenn sie einfach sind.“²⁵

In diesem Zusammenhang sei die Entstehung und Bedeutung dieser Reihe – auch da dieses Buch von Ostwald in der neuen Reihe „*Klassische Texte der Wissenschaft*“ erscheint, näher vorgestellt.

Im März 1889 kündigte der Verlag Wilhelm Engelmann²⁶ die Reihe „Klassiker der exakten Wissenschaften“ an – bereits der erste Band hatte den Reihentitel „Ostwald’s Klassiker der exakten Wissenschaften.“

Im Zusammenhang mit dem Erscheinen seines Lehrbuches „Grundriß der Allgemeinen Chemie“ 1888 berichtete Ostwald auch über die Entstehung der „Klassiker-Reihe“:

„Bei meinen Vorarbeiten für das Lehrbuch war mir aufgefallen, wie groß das Mißverhältnis zwischen dem Gesamtumfang der Zeitschriftliteratur und dem Anteil darin war, welchem eine dauernde Bedeutung zukam. Dafür, daß unter den veröffentlichten Abhandlungen der Anteil der ganz zwecklosen verschwindend klein war und ist, hatte ja im allgemeinen die Sorgfalt der jeweiligen Herausgeber gesorgt. [...] Aber auch von den für ihre Zeit guten und zweckmäßigen Arbeiten hat der allergrößte Teil seinen Beruf erfüllt, nachdem der tatsächliche Inhalt in die Lehrbücher übergegangen ist. Dazwischen ragen einzelne Meisterwerke wie Berggipfel empor, deren Inhalt auf solche Weise durchaus nicht erschöpft wurde und deren fördernde und den Blick erweiternde Wirkung daher auch für die neuen Geschlechter zugänglich gemacht werden sollte, welche jene alten Zeitschriftenbände nur ausnahmsweise in die Hand bekommen. Sie können aus ihnen lernen, wie solche die Zeiten überdauernde Beiträge zur Wissenschaft aussehen und zustande kommen. Außerdem finden sich in ihnen zahlreiche Keime förderlicher Gedanken, die noch nicht aufgesproßt sind und Frucht getragen haben und nur auf die pflegsame Hand warten, um reiche Ernten zu ergeben.

Mein Verleger, Dr. E n g e l m a n n, fand sich alsbald willig, die Sache zu unternehmen. Eine Anzahl ausgezeichneten Kollegen erklärte sich bereit, uns beratend beizustehen für jenes große Gebiet der exakten Wissenschaften von der Mathematik bis zur Physiologie, in welchen ich selbst nicht fachkundig war. Die ‚Klassiker‘ haben dann eine schöne Entwicklung erlebt; über zweihundert Bände sind im Laufe der Zeit herausgegeben worden, und von diesen haben nicht wenige mehrfache Auflagen in Tausenden von Exemplaren erfahren. Sie wurden später von meinem Lehrer.

A. v o n O e t t i n g e n [1836–1920] herausgegeben; nach dessen Tod leitet sie mein ältesten Sohn W o l f g a n g O s t w a l d. Sie erscheinen gegenwärtig bei der A k a d e m i s c h e n V e r l a g s - g e s e l l s c h a f t, Leipzig.

Die Anregung, welche die ‚Klassiker‘ dahin gaben, daß die Meisterwerke der Wissenschaft in Einzeldrucken der Allgemeinheit zugänglich gemacht wurden, ist auf fruchtbaren Boden gefallen. Nicht nur sind in Deutschland ähnliche Sammlungen für einzelne Sonderfächer erschienen, auch im englischen und französischen Sprachgebiet ist das deutsche Vorbild nachgeahmt worden. (...)“

In der „Ankündigung“ der Reihe (Umschlag des ersten Bandes) ist u. a. zu lesen:

„Der grossartige Aufschwung, welchen die Naturwissenschaften in unserer Zeit erfahren haben, ist wie allgemein anerkannt wird nicht im kleinsten Masse durch die Ausbildung und Verbreitung der *Unterrichtsmittel* [im Original gesperrt gedruckt; G.S.], der Experimentalvorlesungen, Laboratorien u. s. w. bedingt. Während aber durch die vorhandenen Einrichtungen zwar die Kenntniss des gegenwärtigen Inhaltes der Wissenschaft auf das erfolgreichste vermittelt wird, haben hochstehende und weitblickende Männer wiederholt auf einen Mangel hinweisen müssen, welche der gegenwärtigen wissenschaftlichen Ausbildung jüngerer Kräfte nur zu oft anhaftet. *Es ist dies das Fehlen des historischen Sinnes und der Mangel an Kenntniss jener grossen Arbeiten, auf welchen das Gebäude der Wissenschaft ruht.*

Zwar wird es kaum einen Lehrer der Wissenschaft geben, welcher es versäumt, gegebenen Ortes auf diese Grundlagen hinzuweisen. Der Hinweis bleibt aber meist erfolglos, weil die Quellen der Wissenschaft wenig zugänglich sind. Nur in grösseren Bibliotheken, und in diesen nur in einzelnen Exemplaren, sind sie zu erlangen, so dass der Lernende nur zu leicht darauf verzichtet, auf sie zurückzugehen.

Diesem Mangel soll durch die Herausgabe der *Classiker der exakten Wissenschaften* abgeholfen werden. [...]

Als erstes Heft wird unter gütiger Zustimmung des Herrn Verfassers und der Verlagsbuchhandlung „*Helmholtz. Erhaltung der Kraft*“ herausgegeben. (...).

Leipzig, März 1889.

Wilhelm Engelmann.“

Der Verleger und Buchhändler Wilhelm Engelmann (1808–1878) war zu diesem Zeitpunkt bereits verstorben. Der Verlag wurde von seiner Ehefrau Christiane Therese Engelmann, geb. Hasse (1820–1807) und seinem Sohn Friedrich Wilhelm Rudolf Engelmann (1841–1888; Astronom) fortgeführt, der beim Erscheinen des ersten Bandes auch bereits verstorben war.

Der Physiologe und Physiker Hermann von *Helmholtz* (1821–1894) war einer der vielseitigsten Naturforscher des 19. Jahrhunderts. Nach ihm ist die heutige „Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren“ (gegründet 1995) benannt.

Oswalds frühe Arbeiten erschienen im Band 250 („Volumchemische Studien zur Affinität und volumchemische und optisch-chemische Studien“) und in Band 257 sind seine „Gedanken zur Biosphäre“ enthalten. Insgesamt erschienen 304 Bände.

Mit dem Band 267, von Regine Zott mit einer Einführung und Erläuterungen versehen, wurde Wilhelm Ostwald unter dem Titel „Zur Geschichte der Wissenschaft“ auch als Wissenschaftshistoriker gewürdigt.²⁷ R. Zott stellt Ostwald als „Forscher, Lehrer, Systematiker, Editor, Historiker und Methodologen“ und in vier Kapiteln Manuskripte zu einer Vorlesung, über Jakob Berzelius, Justus Liebig und über Entdecker, Erfinder und Organisatoren vor.

Aus dem Bereich der Analytischen Chemie wurden die fundamentalen Arbeiten von Jaroslav Heyrovský (1890–1967) zur Polarographie (Band 266) und von Robert Bunsen (1811–1899) dessen „Gasometrische Methoden“ (Band 296) gewürdigt.

1.5 Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie

1.5.1 Die ersten Hochschullehrerbücher für analytische Chemie

Im 19. Jahrhundert erschienen die ersten praktisch orientierten Hochschullehrbücher zur Analytischen Chemie.²⁸ Als erstes Hochschullehrbuch gilt das von dem Pharmazeuten Johann Friedrich Göttling (1755–1809) in Verbindung mit seinem „Probier-Kabinett“ (Analysenkoffer) verfasste Anleitungsbuch mit dem Titel „Vollständiges chemisches Probirkabinett“ (Jena 1790), der den ersten Lehrstuhl für analytische Chemie an der Universität Jena innehatte. Die zweite Auflage trägt bereits einen „wissenschaftlicheren“ Titel: „Praktische Anleitung zur prüfenden und zerlegenden Chemie“ (Jena 1802). Das erste Handbuch zur analytischen Chemie wird von dem Mediziner Christian Heinrich Pfaff (1773–1852), Professor der Chemie und Pharmazie in Kiel, verfasst. Diese Handbuch von 1821 wendet sich nicht nur an Chemiker, sondern auch an Ärzte, Apotheker, „Oekonomen und Bergwerks Kundige“ mit dem Ziel, gründliche Stoffkenntnisse und bewährte analytische Verfahrensvorschriften so umfassend zu vermitteln, dass sein Buch als Anleitung für den Anfänger sowie auch als Nachschlagewerk für den geübten Chemiker und Praktiker dienen konnte. Der systematische Aufbau dieses Werkes orientiert sich an bekannten Autoren wie J. J. Berzelius oder W. A. Lampadius: 1) Vorstellung von Geräten und analytischen Verfahrensschritten (wie Filtrieren, Wägen usw.), 2) Beschreibungen zur Darstellung und zu den Eigenschaften von Reagentien, die zur damaligen Zeit zum größten Teil von den Analytikern selbst hergestellt werden mussten (einschließlich von Vorschriften zur Reinheitsprüfung), 3) Verfahrensvorschriften zur quantitativen Analyse von Einzelstoffen und zur Untersuchung (mit Trennungen) von Mineralien, Legierungen u. a. Materialien.

Obwohl schon erste Ansätze zur Klassifikation der Kationen mit Hilfe von Reagentien wie Schwefelwasserstoff, Ammoniumsulfid, Kaliumhexacyanoferrat(II), Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Kaliumhydroxid und Kaliumoxalat erkennbar sind, wird von C. H. Pfaff noch kein Analysengang zur qualitativen oder auch quantitativen Untersuchung von Stoffgemischen beschrieben. Ein solcher Trennungsgang wird erstmals von Heinrich

Rose (1795–1854), Professor für Chemie an der Universität Berlin, angegeben. Roses „Handbuch der analytischen Chemie“ (1829) vereinigt eine Fülle von Einzelfakten; alle zu seiner Zeit bekannten Elemente und deren Reaktionen für analytische Zwecke werden behandelt. Ein Trennungsgang lässt sich in Roses Handbuch zwar erkennen, der Stoff wird jedoch kaum in einer systematischen Betrachtungsweise angeboten – ein relativ komplizierter Aufbau des gesamten Werkes ohne ein hilfreiches System sowie die oft umständliche Sprache erschweren vor allem eine Benutzung durch den Anfänger.

Diese Schwächen sind in dem 1841 in der 1. Auflage erscheinenden Buch von Carl Remigius Fresenius (1818–1897) nicht zu finden. Noch während seines Studiums in Bonn verfasste er aufgrund eigener Arbeiten und Erfahrungen im Privatlaboratorium des Apothekers Ludwig Clamor Marquart (1804–1881) seine „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse“, die bis in das 20. Jahrhundert insgesamt 17 Auflagen erreichte. In der 3. Auflage (1844) beginnt Fresenius mit einem Abschnitt „Ueber Begriff, Aufgabe, Zwecke, Nutzen und Gegenstand der qualitativen chemischen Analyse und über die Bedingungen, worauf ein erfolgreiches Studium derselben beruht“ – eine Einführung, die Aussagen sowohl zur Methodik als auch Problemorientierung analytisch-chemischer Arbeiten vermittelt. Der zweite Teil des Buches bildet der „Systematische Gang der qualitativen chemischen Analyse“, der bis in die Grundpraktika jedes Chemiestudiums der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts angewendet wurde. Dieser Trennungsgang baut auf dem Löslichkeitsverhalten der Stoffe (in Wasser, Salz- und Salpetersäure) auf, beinhaltet übersichtliche Schemata und eine kritische Betrachtung der Wege, Fehlermöglichkeiten und Ergebnisse.²⁸ Die physikalisch-chemischen Grundlagen, die dieser praxisorientierten und auf Erfahrungen basierende Arbeitsweise beinhalten, sind entweder zur dieser Zeit noch gar nicht bekannt bzw. finden bis auf die Angaben von Formeln keine Anwendung.

Ostwald hatte in seinem neuartigen Lehrbuch 1894 erstmals Begriffe wie Dissoziationskonstante, Löslichkeitsprodukt, Ionenprodukt, Wasserstoffionenkonzentration und chemisches Gleichgewicht in die analytische Chemie eingeführt.

Die Hochschullehre im Fach Analytische Chemie war bis in das letzte Drittel des 20. Jahrhunderts weitgehend auf die Grundvorlesungen in der Anorganischen Chemie beschränkt. Sie beinhaltete klassisch-chemische Reaktionen und die Methoden in den Praktika endeten in der Regel nach den Verfahren der Gravimetrie, Titrimetrie und Elektrolyse bei der Photometrie. Erst als sich instrumentelle Methoden, zuerst die elektrochemischen Methoden wie die Polarographie, dann vor allem die Chromatographie als Gas- und Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie verbreiteten, wurden die physikalisch-chemischen Grundlagen auch ein Teil der Lehre. Und damit konnte sich die Analytische Chemie als ein selbstständiges Lehr- und Forschungsgebiet seit den 1970er Jahren an den Universitäten etablieren.

1.6 Ostwald und sein Werk „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“

Ostwalds physikalisch-chemische Messungen zur Leitfähigkeit wässriger Elektrolytlösungen, über die Kinetik und Katalyse, die er 1893 in seinem „Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen“ zusammenfasste, führten ihn auch zu einem ersten theoretisch orientiertem Lehrbuch „Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Elementar dargestellt“ (1894). Er selbst berichtet in seiner Autobiografie „Lebenslinien“ über die Entstehung dieses Werkes²⁹ u. a. (Abb. 1.6):

„Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Diese Gedanken entwickelten sich im Jahr 1893, doch war meine Zeit und Kraft so vielfältig in Anspruch genommen, daß ich nicht dazu kam, sie zu Papier zu bringen. Ich nahm sie unterbewußt in die Osterferien mit, die ich an der Riviera verbrachte. Als ich dann auf der Heimreise wegen Überfüllung des Zuges auf unbequemem Platz die zehnstündige Nachtfahrt von München nach Leipzig machen mußte, benutzte ich die schlaflose Zeit, um in meinem Kopfe den vollständigen Plan zu einem neuen Buch auszuarbeiten, das den Titel.

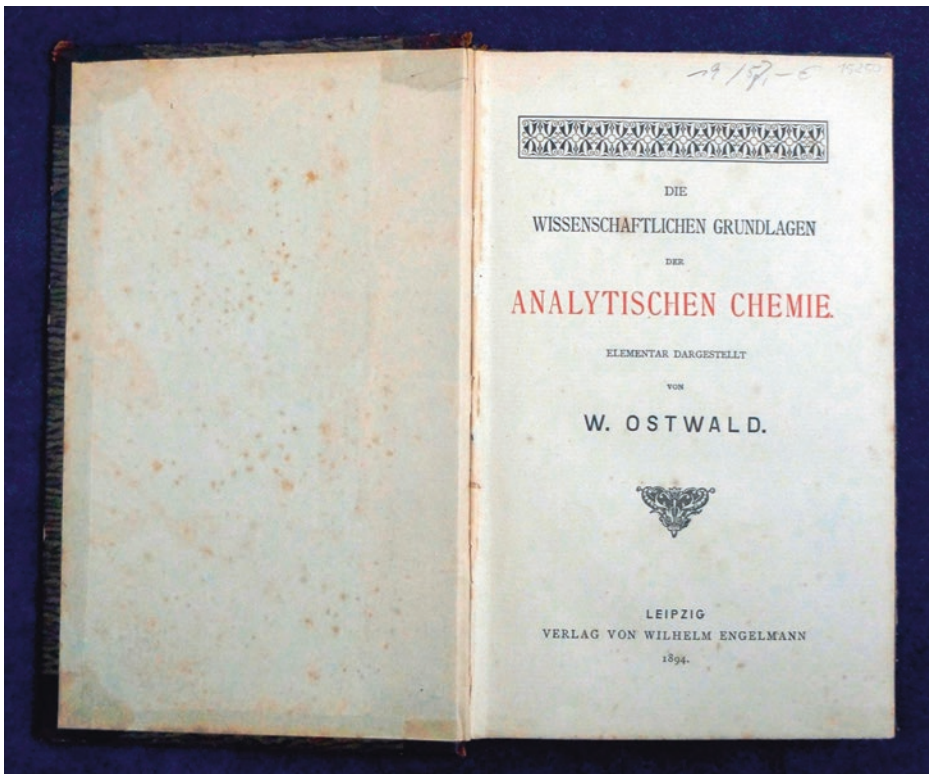


Abb. 1.6 Titelseite der ersten Auflage. (Quelle: zvab.com)