

# Frantisek Wald und die phänomenologische Chemie\*

Klaus Ruthenberg<sup>I</sup>, Chemisches Laboratorium, Fachhochschule Coburg,  
Friedrich-Streib-Straße 2, 96450 Coburg

Nikos Psarros<sup>II</sup>, Lehrstuhl I für Philosophie, Philipps-Universität,  
Blitzweg 16, 35039 Marburg

Es ist sehr selten, daß ein Chemiker sich zu philosophischen Aspekten oder Problemen seiner Disziplin äußert oder gar allgemein akzeptierte, grundlegende theoretische Annahmen seiner Wissenschaft programmatisch bezweifelt. Der Gemeinschaft von Chemikern und besonders der von Chemiehistorikern bekannt sind auf diesem Gebiet vielleicht Alwin MITTASCH (1869-1953) mit seinen Überlegungen zur Katalyse, oder auch Karl Lothar WOLF (1901-1969) und dessen sogenannte "morphologische Chemie". Nahezu unbekannt ist heute der böhmische Chemiker Frantisek WALD (1861-1930). Mit diesem Namen verbindet sich ein Programm, daß man "phänomenologische Chemie" nennen kann. Damit soll zum Ausdruck gebracht werden, daß hier ein Versuch vorliegt, Chemie weitgehend hypothesenfrei und ausschließlich in Anlehnung an einfache experimentelle Verfahren, also operational, zu begründen. Explizit verzichten will WALD auf die damals noch so genannte "Atomhypothese". Er wendet sich also ausdrücklich gegen eine wissenschaftliche Hauptströmung seiner Zeit und steht damit auf der Seite der "Positivisten" oder "Energetiker", also auf der Seite beispielsweise von Ernst MACH (1838-1916) und Wilhelm OSTWALD (1853-1932), um nur die deutschsprachigen Protagonisten dieser philosophischen Richtung zu nennen.

## HISTORISCHER TEIL<sup>I</sup>

Wir haben die Präsentation Frantisek WALDS sowie seiner Arbeiten und Gedanken zweigeteilt: Zunächst soll sein historischer Weg nachgezeichnet werden, wobei insbesondere nach den Ursachen und der Motivation für seine außerhalb der Hauptströmung der zeitgenössischen Wissenschaft liegende Ausrichtung, sowie nach der Rezeption seiner Vorstellungen gefragt wird. Daran anschließend wird dann der Versuch einer wissenschaftstheoretischen Rekonstruktion des Ertrags des WALDSchen Projekts unternommen.

---

\* Nach zwei Referaten der Autoren auf der Jenenser Jahrestagung der Fachgruppe Geschichte der Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 19. März 1993.

## Das Leben eines böhmischen Ausnahmechemikers

Frantisek ("Franz") WALD wurde am 9. Januar 1861 in Brandysek in Böhmen geboren. Die Eltern waren deutscher Abstammung, der Vater aus Chemnitz, die Mutter aus Karlovy Vary (Karlsbad). Mit zehn Jahren verlor er seinen Vater, der in seiner Geburtsstadt bei der staatlichen Eisenbahngesellschaft als Maschinen- und Montageobermeister gearbeitet hatte. WALD war das jüngste Kind und der einzige Sohn seiner Eltern. Der ehemalige Arbeitgeber seines Vaters unterstützte ihn mit einem Stipendium, mit dem er nach der tschechischen Grundschule die deutsche Staatsoberrealschule und anschließend die Deutsche Technische Hochschule in Prag besuchte. Er studierte technische Chemie und verließ die Hochschule einundzwanzigjährig ohne Abschlüßexamen, das für die Aufnahme einer Tätigkeit in der Privatwirtschaft nicht verlangt wurde. Im gleichen Jahr 1882 wurde er Laborchemiker bei der Prager Eisenindustrie-Gesellschaft im Werk Kladno. Vier Jahre später wurde WALD hier Chefchemiker, im übrigen mit einem Jahresgehalt von zuletzt fast 12 000 Kronen (zum Vergleich: ein Arbeiter verdiente in der gleichen Zeit etwa 1500 Kronen). WALD heiratete in Kladno und hatte vier Söhne und eine Tochter. 1907 folgte er einem Ruf auf den ersten Lehrstuhl für theoretische und physikalische Chemie sowie Metallurgie an die Tschechische Technische Hochschule Prag, der bereits seit 1900 vorbereitet worden war und auch der Unterstützung von den positivistischen und energetischen Mitstreitern MACH, OSTWALD und Pierre DUHEM (1861-1916) zu verdanken war. Während der zwanzig Jahre auf dem selben Lehrstuhl wurde WALD zweimal Dekan der chemisch-technologischen Fakultät und auch einmal Rektor der Hochschule. 1908 verlor er seine Ehefrau. 1928 erlitt er einen Schlaganfall und gab seine Vorlesungstätigkeit auf. Zwei Jahre später, am 19. Oktober 1930, starb Frantisek WALD in Vitkovice wenige Wochen nach seiner Emeritierung<sup>1</sup>.

### Eine kurze Werkübersicht

Das Werk WALDs kann inhaltlich in zwei Teile aufgegliedert werden. Auf der einen Seite stehen chemisch-analytische Arbeiten, auf der anderen theoretisch-physikochemische. In den Labors des Stahlwerks von Kladno entwickelte und verbesserte WALD hüttentechnisch relevante analytische Verfahren. Hierzu zählen die Modifizierung der permanganometrischen Bestimmung von Mangan nach VOLHARD, die Sauerstoffbestimmung in Eisen (publiziert 19032) sowie eine Erörterung von graphischen Methoden der Auswertung von Analyseergebnissen (publiziert 18883). Die Veröffentlichungen auf diesem Gebiet kann man an den Fingern einer Hand abzählen, obgleich die hauptberufliche Beschäftigung genau hier gelegen hat. Wie erwähnt, war WALD ein Vierteljahrhundert als Hüttenchemiker erfolgreich tätig und vermutlich mit dem Alltagsgeschäft der Laborleitung stark ausgelastet.

Der Schwerpunkt seiner publizistischen Arbeit lag allerdings auf dem theoretischen Gebiet. Er veröffentlichte hier insgesamt etwa 70 Aufsätze und 3 längere Abhandlungen<sup>4</sup>. Die zeitliche Dichte der Publikationen ist überaus ungleichmäßig: Von 1881-1905, um die gesamte wissenschaftliche Arbeitsspanne einmal willkürlich zu halbieren, erscheinen bereits zwei Drittel des gesamten Ertrags. Nach seiner Berufung nach Prag im Jahre 1907

ist nennenswert eigentlich nur noch die Zusammenfassung seiner antiatomistischen Bemühungen, das Hauptwerk "Chemi fasi" von 1918<sup>5</sup>. Es umfasst 72 Seiten. Etwa die Hälfte der Arbeiten ist wie "Chemi fasi" ("Chemie der Phasen"), wobei mit "Phase" der einschlägige GIBBSsche Begriff von 1874 gemeint ist, in Tschechisch, die andere Hälfte in Deutsch, je zwei Publikationen sind ins Französische und ins Englische übersetzt. Nicht uninteressant, insbesondere für die Rezeptionsgeschichte, ist der Sachverhalt, daß nahezu alle Schriften ab 1909 in Tschechisch (wie der Autor sich selbst ausdrückte: in Böhmisches) geschrieben worden sind.

Den theoretischen Teil des WALDSchen Schaffens kann man für sich in zwei inhaltliche Bereiche unterteilen, die von ihrer Entstehung her auch zeitlich trennbar sind. Erstens ist dies - im ungefähren Zeitraum 1880-90 - die Beschäftigung mit dem II. Hauptsatz der Thermodynamik. WALD versuchte herauszustellen, daß die alleinige Gleichgewichtsbeachtung des Entropiesatzes keine adäquate Naturbeschreibung hergibt. Seine diesbezügliche, recht selbstbewußte Auffassung illustrierend, sei hier eine Äußerung aus einem Brief an OSTWALD vom 14. August 1889 wiedergegeben, in dem er einen (dann nicht zustande gekommenen) Vortrag vor der 62. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte plant:

Der Nachweis, dass der Entropiesatz ein Postulat des Kausalgesetzes ist, und dass unser physikalischer Energiebegriff dem logischen widerspricht, könnte wohl das allgemeinste Interesse erwecken [...]<sup>6</sup>.

In der Folge untersuchte WALD dann vorwiegend die chemischen Grundgesetze der konstanten und multiplen Proportionen. Auch hier ist der böhmische Gelehrte nicht ausgesprochen zurückhaltend. In einem Brief an DUHEM vom 13. Februar 1893 meint er:

Es ist jetzt gelungen die atomistische Hypothese in der Chemie sowohl als in der Physik durch eine von jeder Hypothese frei streng logische Deduktion aus dem Gesetz der Erhaltung der Masse und der Energie, sowie dem Entropiesatz ersetzen zu können<sup>7</sup>.

In einem ähnlich überzeugten Ton schreibt er im 18. März 1897 folgendes an seinen Mentor MACH:

Die Lösung des hundertjährigen Räthsels der multiplen Proportionen ergibt sich da - wie ich glaube - auf eine geradezu beschämend einfache Weise.[...] Jedenfalls glaube ich den Glanz der Atomhypothese auf chemischem Gebiet bald zum Verlassen bringen zu können<sup>8</sup>.

In der Annahme, hier etwas Neues und Außergewöhnliches entdeckt zu haben, bittet er DUHEM im zitierten Schreiben um die Hilfe bei der Hinterlegung eines "Prioritätsschreibens" mit entsprechendem Inhalt "bei einer Korporation von anerkanntem Rufe", er meint einer wissenschaftlichen Gesellschaft oder Akademie.

Um einen vorläufigen Eindruck vom Gegenstand dieser Forschungen zu vermitteln, seien hier einige besonders typische Titel genannt: "Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze"<sup>9</sup>, "Phasenregel und physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen"<sup>10</sup>, "Was ist ein chemisches Individuum?"<sup>11</sup>, "Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?"<sup>12</sup>, "Mathematische Beschreibung chemischer Vorgänge"<sup>13</sup>. Eine Zusammenfassung seiner Thesen zur operationalen Begründung der Chemie gibt WALD noch ein letztes Mal in seiner 1929 in tschechischer Sprache abgefassten Arbeit "Grundlagen zu einer Theorie der chemischen Operationen", die posthum ins Englische übersetzt worden ist<sup>14</sup>.

### **Einflüsse und Motivationen**

Um den Hintergrund und die Antriebe der WALDschen Untersuchungen zu beleuchten, ist es nützlich, einen Blick auf frühe Äußerungen dieses außergewöhnlichen Chemikers zu werfen. Es ist nicht auszuschließen, daß WALD in seiner Prager Studienzeit auch Vorlesungen von Ernst MACH gehört hat, der von 1867-1895 dort an der Universität lehrte. Der akademische Lehrer WALDS in Physik war allerdings Carl von WALTENHOFEN (1828-1914), der im übrigen bei seiner Berufung an die Technische Hochschule MACH vorgezogen wurde. MACH kann demnach als eine wichtige wissenschaftlich-weltanschauliche Einflußgröße für WALD gelten; gleichwohl ist ein direktes oder indirektes Lehrer/Schüler-Verhältnis aus den bisher vorliegenden historischen Informationen nicht ableitbar. WALD war jedenfalls ein sehr selbständiger Geist und wußte außerdem - wenn auch nicht immer behutsam - seine Kontakte zu einflußreichen Wissenschaftlern zielstrebig aufzubauen und zu pflegen.

Der andere bereits genannte positivistische Protagonist Wilhelm OSTWALD entwickelte explizit antiatomistische Vorstellungen erst Anfang der neunziger Jahre, nach seiner eigenen Auskunft ab 1892. WALD ist bereits vorher, spätestens ab 1889, als seine erste Monographie "Die Energie und ihre Entwertung"<sup>15</sup>- sie umfasst 105 Seiten - erschien, als Anhänger des Positivismus MACHscher Prägung zu bezeichnen. In der genannten Arbeit meint er:

Man hat sich viel Mühe gegeben, den Entropiesatz aus den Molekularbewegungen abzuleiten, und hat es als einen besonders gültigen Beweis seiner Richtigkeit hingestellt, dass dieses Unternehmen gelungen ist. Meines Erachtens liegen die Wurzeln dieses Satzes viel tiefer, und wenn es gelang, Molekularhypothese und Entropiesatz in Einklang zu bringen, so ist dies ein Glück für die Hypothese, aber nicht für den Entropiesatz<sup>16</sup>.

Er polemisiert an gleicher Stelle gegen MAXWELL und seinen Dämon. Die hier zitierte Polemik schlägt so weit durch, daß MACH sie übernimmt und daß sie in einem Nekrolog auf Ludwig BOLTZMANN von 1906 als Beleg für die antimechanistische und -atomistische Front gegen BOLTZMANN aufgegriffen worden ist<sup>17</sup>.

Bereits vor der Zeit, als OSTWALD sich vom anfänglich akzeptierten Atomismus abwendet, hat WALD bereits mit der Übertragung des positivistisch-phänomenologischen

Programms auf die Chemie, d.h. mit der Bearbeitung der stöchiometrischen Grundgesetze, begonnen. Ein auslösender Einfluß von Wilhelm OSTWALDs "Energetik" auf die WALDschen Gedanken ist also nicht wahrscheinlich. Es ist vielmehr korrekt, WALD die historische Priorität, was die phänomenologische Chemie anbelangt, einzuräumen.

### **Akzeptanzprobleme in der scientific community**

Zunächst erntet Frantisek WALD Lob, allerdings fast ausschließlich von grundsätzlich gleichgestimmten Wissenschaftlern. MACH hat die phänomenologische Darstellung des II. Hauptsatzes in "Die Energie und ihre Entwertung" so beeindruckt, daß er in seinen "Prinzipien der Wärmelehre" explizit darauf und in der zweiten Auflage von 1900 auch auf die mittlerweile weiterentwickelte WALDsche Stöchiometrie-Ableitung eingegangen ist. Auch der Physiker Georg HELM nennt WALD in seinem Werk "Die Energetik" von 1898. Eine durchweg positive Aufnahme fanden seine stöchiometrietheoretischen Arbeiten freilich auch durch OSTWALD, was bereits durch die hochachtungsvolle Erwähnung des böhmischen Chemikers in der Faraday Lecture am 19. April 1904 belegbar ist:

Up to the present moment, the question whether it is possible to deduce the stoichiometrical laws without the help of the atomic hypothesis has only been raised by other investigators in order to deny the possibility. So far as I am aware, there exists only one man who has worked upon the question with the earnest hope of obtaining an affirmative answer. Very few know his name. The man is Franz Wald<sup>18</sup>.

Ein weiterer Beleg für die Würdigung der WALDschen Bemühungen durch OSTWALD ist dessen Werk "Die Forderung des Tages" von 1910, in dem er WALD als „österreichischen Jeremias Benjamin RICHTER“ bezeichnet<sup>19</sup>. RICHTER (1762-1807) ist bekanntlich ein Pionier der Stöchiometrie, die ihren Namen durch ihn erhielt. Er war geleitet durch die KANTSche Forderung der Mathematisierbarkeit der Wissenschaften.

Die (recht schleppend verlaufende) "Rückbekehrung" OSTWALDs zum Atomismus um das Jahr 1908 mußte dann die Kohärenz beider Forschungsrichtungen, innerhalb der OSTWALD wohl mehr von WALD profitierte als umgekehrt, allmählich zerstören.

Bis in den Anfang unseres Jahrhunderts hinein wurde WALD bisweilen auch von anderen Forschern wohlwollend-konstruktiv rezipiert, etwa von Carl BENEDICKS oder Emil BAUR (beide 1906). Sogar recht überschwengliche Zustimmung hat WALD erfahren. F. RIEDEL meint etwa im Resümee seiner Darstellung der WALDschen Theorie in einem in der "Angewandten" auch 1906 abgedruckten Referat:

Wenn es mir gelungen sein sollte, Sie davon zu überzeugen, daß wir es hier mit den Anfängen einer großen Wendung in der Auffassung chemischer Dinge zu tun haben, so habe ich das mir gesteckte Ziel erreicht<sup>20</sup>.

Freilich gab es zur gleichen Zeit insbesondere kritische Stimmen, wie nicht anders zu erwarten von Seiten der Atomisten. So widmet Svante ARRHENIUS (1859-1927) in seinem Buch "Theorien der Chemie" von 1906 WALD das ganze 4. Kapitel mit der Überschrift "Diskussion der Giltigkeit des DALTONSchen Gesetzes"<sup>21</sup> (der Böhme antwortet noch im gleichen Jahr prompt und polemisch), und DE VRIES wendet sich gegen die These der Deduktion der Proportionsgesetze<sup>22</sup>. Er kommt zu dem Schluß, daß die gegebenen Ableitungen der stöchiometrischen Gesetze keine aprioristischen sind.

Wie bei der Besprechung des Werks bereits erwähnt, erhebt WALD in der zweiten Hälfte seiner Schaffenszeit seine Stimme seltener. Dies hängt wohl mit dem Siegeszug der Atomtheorie zusammen: Er gerät zunehmend ins wissenschaftliche Abseits, wendet sich - wie seine wenigen Spätwerke zeigen - aber auch nicht von seiner antiatomistischen Konzeption ab. Die allmähliche Abwendung seiner ehemaligen Mitstreiter, man kann sogar sagen, das Versiegen der rein positivistischen Denkrichtung in den Naturwissenschaften, und auch das persönliche Schicksal - im November 1908 starb seine Ehefrau - ließen WALD in einer verzweifelten Situation zurück: Er gehörte bald nicht mehr zu dem, was Thomas KUHN die "normale Wissenschaft" genannt hat, er war ein Ausgestossener aus der scientific community. Selbst OSTWALD lehnte nun auch Manuskripte von ihm ab.

Der große amerikanische Physikochemiker Josiah Willard GIBBS (1839-1903), dessen Phasengesetz WALD zum zentralen Ausgangspunkt seiner theoretischen Überlegungen machte, hatte bereits in seinem ersten (und wohl auch letzten) Brief an den Böhmen vom 6. Januar 1896 seinen gegensätzlichen Standpunkt unmißverständlich klargemacht:

The doctrine of atomic constitution of matter is supported by so many and various phenomena, that I confess that I find myself among them to whom it hardly seems a matter of serious discussion<sup>23</sup>.

Um den historischen Abriss abzuschließen, möchte ich auf einen Vorschlag von Hans PRIMAS, dem Züricher Chemietheoretiker, hinweisen. In einem Aufsatz von 1985 meint er, daß eine Betrachtungsweise wie die WALDsche als Ansatz für eine genuine Stofftheorie brauchbar wäre und die gültige atom- und molekulartheoretische Betrachtungsweise der Naturwissenschaften komplementär ersetzen könne<sup>24</sup>. Dieser, auf einer pluralistischen Wissenschaftssicht basierende Vorschlag sozusagen der "Forschung von oben" ist freilich bisher noch nicht ausgearbeitet worden, würde aber jedenfalls eine späte Würdigung der wissenschaftlichen Betrachtungsweise von Frantisek WALD mit sich bringen.

## WISSENSCHAFTSTHEORETISCHER TEIL II

Der philosophische Standpunkt WALDs, der seinem gesamten chemietheoretischen Werk zugrunde liegt, kann am zutreffendsten mit dem Terminus *positivistischer Operationalismus* bezeichnet werden. Zweck dieses zweiten Teiles ist es nun aufzuzeigen, welche Beweggründe WALD dazu veranlaßt haben, die erkenntnistheoretischen Defizite der Chemie seiner Zeit mit dieser eigenartigen Synthese zweier gegensätzlicher

Positionen zu überwinden. Das Verhältnis zwischen Positivismus und Operationalismus ist insofern gegensätzlich, als der Positivismus nur solche Termini im Gefüge einer Theorie zuläßt, die irgendwelche sinnlich wahrnehmbaren Sachverhalte (*Tatsachen*) unserer Umgebung bezeichnen. Die Wahrnehmung der Tatsachen erfolgt entweder ohne Einfluß des Wissenschaftlers (*Beobachtung*) oder in einem von ihm durchgeführten *Experiment*. Die Leistung einer Naturwissenschaft besteht nach positivistischer Ansicht lediglich darin, solche Tatsachen zu entdecken und in Form von Naturgesetzen miteinander zu verknüpfen. Alleinige Kriterien für die Wahrheit einer theoretischen Aussage sind somit das gelungene Experiment und die korrekte Beobachtung. Der *Operationalismus* oder *Instrumentalismus* hingegen betrachtet naturwissenschaftliche Theorien als Systeme von Handlungsanweisungen zum Erreichen von technischen Zwecken und zur Vermittlung zwischen phänomenologisch verschiedenen Handlungszusammenhängen. Theoretische Termini sind im instrumentalistisch/operationalistischen Sinne "stenographische Kürzel" für Bündel von Handlungen.

### Der Positivismus WALDs und seine daraus resultierende Atomismuskritik

Die erkenntnistheoretische Einstellung WALDs wird in einem Brief an MACH von 1897 deutlich, wo er auch die für sein chemietheoretisches Werk so zentrale GIBBSsche Phasentheorie als Modell für die ideale Durchführung eines positivistischen Wissenschaftsprogramms vorstellt<sup>25</sup> (kursiv im Original):

[...] Ein geometrischer Körper hat drei Dimensionen, die Projection desselben liefert ein zweidimensionales Bild, Längen, Breiten und Höhen je ein eindimensionales Bild desselben. Allein ein physikalischer besitzt auch Dichte, Härte, Farbe etc. etc. und jede von diesen Größen kann gemessen und als beobachtbare Dimension betrachtet werden. Dann ist ein geometrischer Körper *blos* eines von den dreidimensionalen Bildern des polydimensionalen Gebildes physikalischer Körper, die Masse ein anderes, eindimensionales Bild, ebenso wie etwa die Temperatur. Analog scheint es mir erforderlich, die Gesamtheit unseres Wissens <genau so wie die Welt selbst> als ein polydimensionales Gebilde anzusehen. [...] Stehen den  $n$  Dimensionen  $m < n$  Gleichungen gegenüber, es bleiben  $n - m$  Größen willkürlich; wir können beispielsweise den Ort, den Zeitpunkt, die Temperatur, die handelnden Personen eigenmächtig wählen. Eine bloße Verknüpfung dieser Unabhängigen gibt keine Wissenschaft, höchstens eine Chronik. Erst die Erforschung des Zusammenhanges einiger Abhängigen mit einigen Unabhängigen liefert ein wissenschaftliches Problem. Die Gesamtheit der bestehenden  $m$  Gleichungen auf einmal zu übersehen ist unmöglich, daher sind Einschränkungen des Forschungsgebietes nöthig. Jede Wissenschaft erstrebt eine *Projection der Welt*, die mindestens zweidimensional sein muß, aber auch drei, vier bis  $n - 1$  dimensional sein kann. Von diesen Dimensionen sind eine oder mehrere unabhängig, die übrigen von ihnen abhängig, und die Erforschung dieser Abhängigkeit ist eben die Aufgabe des betreffenden Wissensgebietes. [...] Die Naturwissenschaften stellen einzelne Projectionen der objectiven Seite der Welt dar. [...] Die Philosophie wäre dann jene Wissenschaft, welche alle  $n$  Dimensionen umfaßt, oder wenigstens bemüht ist aus den diversen Projectionen der Welt den Zusammenhang aller  $m$

Abhängigen von allen  $n - m$  Unabhängigen zu erforschen. [...] Eine viel vollständigere Analogie wäre in der Phasentheorie des Amerikaners *Gibbs* zu finden, welche physikalische und chemische Mischungsprozesse von  $n$  <ursprünglich unabhängigen> Bestandtheilen behandelt, welche  $m$  Mischungen liefern, durch deren Nebeneinandersein das Ganze  $m$  unabhängigen Gleichungen unterliegt.

In dieser positivistischen Haltung liegt auch WALDS Kritik am Atomismus seiner Zeit begründet. Schon in einer seiner ersten chemietheoretischen Arbeiten verwirft er den Anspruch des Atomismus, die einzige wahre Erklärung chemischer Vorgänge liefern zu können, weil die propagierten Atome nicht direkt nachgewiesen werden können<sup>26</sup>:

Auf allen Seiten macht sich gegenwärtig das Bestreben bemerkbar, den Zusammenhang zwischen den beobachteten Tatsachen direkt herauszufinden, also die Zwischenschaltung von hypothetischen Hilfskonstruktionen zu vermeiden.

Später wird er in seinen Ausführungen polemischer. In seiner Antwort auf die Kritik von ARRHENIUS, der die Thesen WALDS in seinen 1906 erschienenen "Theorien der Chemie" abfertigt, indem er ihm die angeblich empirisch nachgewiesene Gültigkeit der Dalton'schen Gesetze entgegenhält und seiner Argumentation einen „circulus in demonstrando“<sup>27</sup> bescheinigt, und von Raffaello NASINI<sup>28</sup> (1854-1931, Professor in Pisa), der ihn der Willkürlichkeit und des Apriorismus bezichtigt, schreibt er<sup>29</sup>:

[M]eine [...] Bestrebungen sind das unvermeidlich gewordene Mittel zum eigentlichen Zweck. [...] Einmal soll dadurch die Chemie von den laxen Denkweisen gesäubert werden, die unter der Herrschaft der Atomhypothese in ihr gang und gäbe geworden sind, und besonders soll die unumgänglich gewordene erkenntnistheoretische Aufklärung über die fundamentalen Tatsachen der Chemie ermöglicht werden.

Nachdem er die Kritik NASINIS in einem gesonderten Beitrag zurückgewiesen hat, wobei er ihm schwere logische Fehler nachweist, fühlt er sich in seiner Diagnose bestätigt<sup>30</sup>:

Es war vorauszusehen, daß meine herben Worte über die Laxheit der Denkweisen, welche unter der Herrschaft der Atomhypothese in der Chemie gang und gäbe geworden seien, die Entrüstung der [...] Betroffenen erregen dürften; [...] Es zeigt sich leider, daß das von mir gerügte Übel noch viel tiefere Schäden angerichtet hat, als ich zu behaupten wagte; während jeder Chemiker strengstens dazu angeleitet wird, jede Beobachtung und mechanische Operation, wie Wägen, Filtrieren, Waschen, Destillieren [...] usw. mit größter Sorgfalt und peinlichstem Bewußtsein persönlicher Verantwortlichkeit auszuführen, wird die Erziehung zur gleichen Gewissenhaftigkeit im Streite über theoretische Dinge offenbar derart vernachlässigt, daß Vergehen nach dieser Richtung in der Regel gar nicht als Sünden gegen die Wissenschaft betrachtet werden.



## Der Weg zum Operationalismus: Die Phänomenologie der Phasen

Die Untauglichkeit der Atomhypothese demonstriert WALD, indem er mit Vorliebe zeigt, daß das sogenannte Gesetz der konstanten Proportionen nicht ein empirischer Sachverhalt, sondern das *Kriterium* für das Vorhandensein einer Verbindung überhaupt ist<sup>31</sup>:

[Es scheint] ausgeschlossen zu sein, dass man das Gesetz der konstanten Proportionen anders als ein empirisches Gesetz auffassen könnte. Gleichwohl halte ich diese Auffassung nicht für streng korrekt. Man frage sich doch, was ein Chemiker thun wird, wenn der (gar nicht seltene) Fall eintritt, dass eine Substanz, welche für eine chemische Verbindung gehalten wird, sich später als je nach Umständen variabel zusammengesetzt erweist? Wird er die Richtigkeit des Gesetzes der konstanten Proportionen bestreiten? Gewiss nicht, sondern er wird die Substanz aus der Reihe der chemischen Verbindungen streichen; er wird erklären, daß er sich geirrt hat, als er die Substanz für eine chemische Verbindung hielt. In der That fehlt es an anderweitigen Kennzeichen, um einen Stoff als ein chemisches Individuum erklären zu können. P r o u s t ging von einer Reihe von Körpern aus, welche zu seiner Zeit nach dem Gefühl für chemische Verbindungen angesehen wurden. Berthollet hielt sich seinerseits mit dem gleichen Rechte an Substanzen wie Metallaschen, Alkalisulfide, Fahlerz und dergleichen, deren Zusammensetzung variabel ist. Der Streit erledigte sich einerseits durch die Erkenntnis, dass es wirklich Stoffe von absolut konstanter Zusammensetzung giebt, und andererseits durch die schärfere Definition chemischer Verbindungen. Empirisch ist also die Erkenntnis, dass gewisse Mischungen eine beständige Zusammensetzung haben. Die Feststellung, dass alle diese Stoffe, und nur diese, als chemische Verbindungen zu gelten haben, ist willkürlich. Daher kommt chemischen Verbindungen eine konstante Zusammensetzung ex definitione zu. Stoffe, welche dieser Bedingung nicht Genüge leisten, sind eben keine chemischen Verbindungen.

In einem weiteren, hier nicht wiedergegebenen, Argumentationsstrang zeigt er, daß das Gesetz der multiplen Proportionen ebenfalls aus der Befolgung einer Norm resultiert.

WALD wirft nun den Chemikern vor, daß sie anstatt zu überlegen, was die "wahren" bzw. "gesetzmäßigen" Bedingungen für die Möglichkeit der Existenz von Stoffen mit konstanten und variablen Proportionen sind, in der Atomtheorie Zuflucht finden, denn „nur sie hilft über die Kluft hinweg, welche ganz unüberbrückbar zu sein scheint“<sup>32</sup>. Für WALD hat also die Atomtheorie lediglich einen heuristischen Wert, chemische Formeln dienen der Orientierung, ohne jedoch über die "wahren" Sachverhalte Auskunft zu geben. Sie stehen im selben Verhältnis

zu den Eigenschaften chemischer Verbindungen wie die Notenschrift zur Musik, nur dass in der Musik die Partitur meist früher da ist, als die zugehörigen Schallwellen. Es wird wohl niemandem beifallen, die Konstitution der Schallatome aus der Anordnung der Notenköpfe ableiten zu wollen. Wohl kann aber der Sachverständige nach Musik Noten schreiben, nach geschriebenen Noten musizieren.

Ebenso kommt der Chemiker nach den Ergebnissen seiner Arbeit zu Strukturformeln, und nach diesen kann er wieder chemisieren (sic!), eventuell sogar Strukturformeln und chemische Prozesse vorher frei aus dem Kopfe komponieren. Keine Notenschrift kann indessen Musik mit allen jenen Feinheiten wiedergeben, mit welchen sie oft von einem Künstler geboten wird. Ähnlich unvollkommen ist auch die Schriftsprache der Strukturformeln, nur in einem viel höheren Grade; sie ist auch nebst dem noch schwierig lesbar, so dass man nur zu oft übersieht, was man in die Formel hineinlegen wollte. Der grösste Nachteil der Strukturformeln ist aber gewiss, dass man sie überhaupt nicht als eine willkürliche, wenn auch zweckmäßige Schreibart ansehen will, sondern in ihr den Ausdruck für etwas ganz anderes sehen will, als was sie wirklich sagen. Nur zu viele glauben, in diesen Formeln den wirklichen Bau der wirklichen Moleküle aus wirklichen Atomen sehen zu müssen!<sup>33</sup>

Die Unzulänglichkeiten des Atomismus beruhen nach WALD auf der irrigen Annahme, daß die Gegenstände der Chemie Naturobjekte seien, während sie in Wirklichkeit sämtlich Produkte menschlicher Tätigkeit - also *Präparate* - und in der von Menschen hergestellten und benutzten Form in der Natur nirgendwo anzutreffen sind. Diese These, die seinen Operationalismus begründet, wird schon in seiner ersten deutschsprachigen Arbeit zum Problem der stöchiometrischen Grundgesetze formuliert und ist als eine Art "ceteris paribus" in fast jeder Arbeit WALDS in ähnlicher Form anzutreffen. Den Einwand, daß chemisch reine Verbindungen auch in der Natur vorkommen würden, widerlegt er dadurch, daß

[er] erstens die Seltenheit wirklich "chemisch reiner" Substanzen in der Natur beton[t], zweitens aber indem [er] darleg[t], wie jene Vorgänge in der Natur, durch welche chemische Verbindungen erzeugt werden, eine unverkennbare Ähnlichkeit mit der Laboratoriumsarbeit aufweisen<sup>34</sup>.

Wenige Jahre später reift die bloße Behauptung von der operationalen Begründung chemischer Erkenntnis zum Programm einer operational begründeten Chemie, so wie es im Aufsatz "Über die Mannigfaltigkeit chemischer Erscheinungen" formuliert worden ist<sup>35</sup>:

Die künftige Theorie der Chemie kann nur eine Theorie der Operationen werden, in welcher zwar auch das Zusammenführen von Stoffen zur direkten Berührung eine Rolle spielt, aber daneben auch das Trennen von Producten, sowie physikalische Eingriffe als gleichberechtigte Elemente der Erkenntnis, d.h. als Bestimmungsstücke der Operationsresultates auftreten.

Im Aufsatz "Bausteine zu einer neuen chemischen Theorie" von 1906 werden erste Konturen der neuen Chemie sichtbar<sup>36</sup>:

Eine neue Theorie, welche die Fehler der alten vermeiden will, kann nicht chemische Individuen als „normale“ Ausgangskörper aller Reaktionen benutzen, sondern muß hierfür homogene Phasen willkürlicher Qualität verwenden, welche dann freilich für alle Zukunft festzuhalten ist; es ist dies nicht so unmöglich, wie es auf den

ersten Blick scheint. Sie wird genau unterscheiden müssen, ob eine Reaktion schon durch bloße Berührung der Ausgangskörper bewirkt wird („reine Berührungsreaktionen“) oder ob nebstdem noch besondere Eingriffe wie Belichtung, Schlag, Funken, elektrische Ströme, Erwärmung über eine gewisse Temperatur zum Eintritt der Reaktion nötig sind. Wir fassen letztere Eingriffe (nebst der Zufuhr positiver Katalysatoren) als Störungen zusammen und setzen „Störungsreaktionen“ den reinen Berührungsreaktionen oder störungsfreien Reaktionen gegenüber. Bei störungsfreien Reaktionen ist es gleichgültig, in welchen Teilmengen und in welcher Reihenfolge die Ausgangskörper zusammengeführt werden; bei Störungsreaktionen ist dies aber nicht mehr der Fall, sondern es hängt die Beschaffenheit der Produkte auch noch von der Ordnung der Operationen ab, indem es sehr darauf ankommt, ob ein gewisser Ausgangskörper von oder nach einer Störung ins Reaktionsfeld gebracht wurde.

Hauptsächliches Anliegen WALDS ist es also herauszufinden, welche Faktoren die Entstehung von Stoffen mit konstanter und mit variabler Zusammensetzung bestimmen bzw., unter welchen Bedingungen eine Mischung verschiedener Komponenten eine konstante Zusammensetzung annimmt und behält. Er will diese Parameter direkt aus Messungen von Größen gewinnen, die sich nach der Durchführung von Operationen einstellen (Druck, Temperatur, Dichte usw.) und will die Einführung von theoretischen Termini wie Atom oder Molekül nicht zulassen. Die Lösung dieses Problems findet er in der Phasentheorie von GIBBS, die er durch die OSTWALDSche Übersetzung kennengelernt hat. Nach der GIBBSschen Phasenregel ist die Anzahl der Variationen eines Systems aus koexistierenden Phasen durch die Beziehung:

$$v = n + k - r$$

gegeben, wobei  $v$  die Anzahl der unabhängigen Variationen,  $n$  die Anzahl der unabhängigen Bestandteile,  $k$  die Anzahl der zu variierenden Parameter und  $r$  die Anzahl der Phasen ist. WALD definiert nun das chemische Individuum (also die chemische Verbindung) als eine Phase,

welche in einem Phasensystem mit wenigstens einer unabhängigen Variation entstanden ist, und bei allen, mit dem Bestande des Phasensystems verträglichen Variationen merklich konstante Zusammensetzung [behält]<sup>37</sup>.

Um eine Verbindung herzustellen, braucht man also nicht (atomtheoretisch) äquivalente Mengen der Edukte reagieren zu lassen, sondern nur anzugeben, welche Gewichtsmengen der Edukte unter gegebenen Bedingungen eine Phase bilden, die die erwünschte Zusammensetzung und die erwünschten Eigenschaften hat. Diese Mengen werden durch die Lösung von homogenen Gleichungssystemen erhalten, die für ein System aus  $n$  Bestandteilen und  $j$  Phasen die allgemeine Form:

$$x_1 a_1 + x_2 a_2 + \dots + x_j a_j = 0$$

$$x_1 b_1 + x_2 b_2 + \dots + x_j b_j = 0$$

$$\dots\dots\dots$$
$$x_1 n_1 + x_2 n_2 + \dots + x_j n_j = 0$$

annehmen. Die Faktoren  $x_1 \dots x_j$  geben die Richtung der Veränderung an. Durch geschickte Umsetzungen, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann, gewinnt WALD z.B. die Valenzzahlen oder kann eben die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen für die von ihm definierten chemischen Verbindungen ableiten.

### Zusammenfassung und Würdigung der chemietheoretischen Positionen WALDS

Von seinem unverrückbaren positivistischen Glauben beseelt, sah sich also WALD gezwungen, nach der Feststellung, daß der ontologische Stellenwert chemietheoretischer Termini wie Atom oder Molekül den Anforderungen dieser erkenntnistheoretischen Haltung nicht entsprach, die chemische Theorie seiner Zeit kritisch unter die Lupe zu nehmen. Das Resultat seiner Auseinandersetzung war die Erkenntnis, daß diese Wissenschaft weniger mit einer getreuen Abbildung der Natur beschäftigt ist, als mit der Aufstellung von Regeln zur Herstellung in der Natur nicht anzutreffender Gegenstände, der chemischen Präparate. Insofern hat also WALD eine instrumentalistische Position bezogen, was ihn in die Lage versetzt hat, den normativen Charakter der chemischen Grundgesetze zu erarbeiten. Sein Festhalten am Positivismus hat ihn aber daran gehindert, das gesamte theoretische Gebäude der Chemie in diesem Sinne zu rekonstruieren. Statt dessen hat er weiter nach der "objektiven" Grundlage des chemischen Geschehens gesucht, diese vermeintlich in der GIBBSschen Phasentheorie gefunden und die "Chemie der Atome" durch eine "Chemie der Phänomene" bzw. "Phasen" ersetzt. WALD hat allerdings dabei übersehen, daß seine Methode zwar das bereits vorhandene empirische Material rekonstruieren konnte, jedoch nicht im Stande war, Neues vorherzusagen. Die Kritik am Realismusanspruch der Atomtheorie ist richtig, nur hat sein Positivismus ihn daran gehindert, seine Diagnose auch als adäquate Beschreibung zu akzeptieren und in der Atomtheorie das zu sehen, was sie nach instrumentalistischer Ansicht ist: ein Ordnungssystem für Anweisungen, die die Herstellung von chemischen Individuen ermöglichen, einschließlich der dazugehörigen Erfolgskriterien chemischer Operationen. Angesichts der Anziehung, die positivistisch/realistische Weltvorstellungen seit jeher auf die Naturwissenschaftler ausüben, ist es allerdings nicht besonders überraschend, daß seine Gegner nicht bereit waren, auf seine Kritik einzugehen. Bezeichnend in diesem Zusammenhang ist es, daß auch der Mentor WALDS, Wilhelm OSTWALD, schließlich den Verlockungen der Atomtheorie verfiel.

- 1 J. BABOROVSKY, "The Life of Professor Francis Wald", *Collection des travaux chimiques de Tchécoslovaquie*, 3 (1931), 3-4.
- 2 F. WALD, "Neuer Apparat zur Sauerstoffbestimmung im Eisen und anderen Metallen mittels Wasserstoff", *Chemiker-Zeitung* 27 (1903), 588.
- 3 F. WALD, "O grafickém výpoctu chemických rozboru", *Listy Chemické* 15 (1888), 201-203.
- 4 A. SIMEK, "Bibliography of scientific communications published by Frantisek Wald", *Collection des travaux chimiques de Tchécoslovaquie*, 3 (1931), 5-8.
- 5 F. WALD, *Chemie Fasi*, Nákladem České Akademie Ved A Umění, (Prag 1918).
- 6 J. PINKAVA (Ed.), "The Correspondence of the Czech Chemist Frantisek Wald with W. Ostwald, E. Mach, P. Duhem, J.W. Gibbs and other Scientists of that Time", *Rozpravy Ceskoslovenské Akademie Ved*, (Prag 1987). S. 47.
- 7 J. PINKAVA, *Correspondence*, S. 69.
- 8 J. PINKAVA, *Correspondence*, S. 80-81.
- 9 F. WALD, "Die Genesis der stöchiometrischen Grundgesetze", *Zeitschrift für physikalische Chemie* 18 (1895), 337-375.
- 10 F. WALD, "Phasenregel und physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen", *Zeitschrift für physikalische Chemie* 24 (1897), 315-24.
- 11 F. WALD, "Was ist ein chemisches Individuum?", *Zeitschrift für physikalische Chemie* 28 (1899), 13-16.
- 12 F. WALD, "Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?", *Chemiker-Zeitung* 30 (1906), 963-964, 978-979.
- 13 F. WALD, "Mathematische Beschreibung chemischer Vorgänge", *Annalen der Naturphilosophie* 8 (1909), 214-265.
- 14 F. WALD, "Foundations of a theory of chemical operations", *Collections des travaux chimiques de Tchécoslovaquie* 3 (1931) 32-48.
- 15 F. WALD, *Die Energie und ihre Entwertung*, (Leipzig 1889).
- 16 F. WALD, *Entwertung*, S. 104.
- 17 Th. DES COUDRES, Ludwig Boltzmann, Nekrolog, in: *Berichte der Königlich-Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften*, Mathematisch-Physische Klasse 58 (1906), 617-627.
- 18 W. OSTWALD, "Faraday-Lecture", *Journal of the Chemical Society* (London) 85 (1904), 506-522.
- 19 W. OSTWALD, *Die Forderung des Tages*, (Leipzig 1910).
- 20 F. RIEDEL, "Chemische Grundbegriffe und Grundgesetze in antiatomistischer Darstellung", *Angewandte Chemie* 19 (1906), 2113-2122.
- 21 S. ARRHENIUS, *Theorien der Chemie*, (Leipzig 1906).
- 22 O. DE VRIES, "Die Ableitung der stöchiometrischen Gesetze", *Zeitschrift für physikalische Chemie* 62 (1908), 308-329.
- 23 J. PINKAVA, *Correspondence*, S. 73-74.
- 24 H. PRIMAS, "Kann Chemie auf Physik reduziert werden?, Zweiter Teil: Die Chemie der Makrowelt", *Chemie in unserer Zeit* 19 (1985), 160-166.
- 25 J. THIELE, "Franz Walds Kritik der theoretischen Chemie (nach Arbeiten aus den Jahren 1902-1906 und unveröffentlichten Briefen)", *Annals of Science* 30 (1973), 417-433.

- 26 F. WALD, "Die chemischen Proportionen I", *Zeitschrift für physikalische Chemie* 22 (1897), 253-267.
- 27 S. ARRHENIUS, *Theorien*, S. 35-39.
- 28 R. NASINI, "Le leggi fondamentali della stechiometria chimica e la teoria atomica. Il discorso Faraday del Prof. W. Ostwald", *Gazzetta Chimica Italiana* 36 (1906), 540-590.
- 29 F. WALD, "Das nächste Problem der Chemie", *Annalen der Naturphilosophie* 6 (1907), 1-15.
- 30 F. WALD, "Nochmals über das nächste Problem der Chemie. Antwort an Herrn Prof. Nasini", *Annalen der Naturphilosophie* 6 (1907), 229-240.
- 31 F. WALD, *Proportionen*, *Z. phys. Chem.* 22, S.256.
- 32 F. WALD, *Proportionen*, *Z. phys. Chem.* 22, S. 258.
- 33 F. WALD, "Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie", *Zeitschrift für physikalische Chemie* 26 (1898), 77-95.
- 34 F. WALD, *Genesis*, *Z. phys. Chem.* 18.
- 35 F. WALD, "Über die Manigfaltigkeit chemischer Erscheinungen", *Annalen der Naturphilosophie* 2 (1903), 108-132.
- 36 F. WALD, "Bausteine zu einer neuen chemischen Theorie", *Annalen der Naturphilosophie* 5 (1906), 271-291.
- 37 F. WALD, "Elementare chemische Betrachtungen", *Zeitschrift für physikalische Chemie* 24 (1897), 633-650.