

aus Galaktose Saccharinsäure gebildet wird. Da nun das Isosaccharin reichlich aus Milchzucker und, wie wir bestätigen konnten<sup>44)</sup>, aus Maltose gebildet wird, so lag es nahe, die Isosaccharinbildung mit dem Vorhandensein einer glucosidisch verketteten Glucosegruppe in Beziehung zu setzen. Dann hätte die Entstehung der Isosaccharinsäure aus Oxy-cellulose entsprechend unserer entwickelten Anschauung über die Cellulose erfolgen müssen. Aus Cellobiose konnten wir bisher aber keinen isosaccharinsäuren Kalk gewinnen<sup>45)</sup>. Diese Lücke in der Ausführung unserer Arbeitshypothese kann sie natürlich nicht vernichten; sie soll aber gerade hier nicht verschwiegen werden, da sie zum Problematischen in der Cellulosechemie gehört.

Karrer sieht einen Beweis für seine Auslegung der Cellulose als polymere Anhydrocellobiose in der von ihm ermittelten Zusammensetzung der Natriumhydroxydcellulose, deren Formel er gleich  $(C_6H_7O_5 \cdot NaOH)_x$  fand; auch daß die Verbrennungswärme der Cellulose gleich groß wie die der Stärke ist, wertet er in dem von uns schon geschilderten Sinne aus. Wir versagen es uns, auf diese Beweisführung erneut einzugehen. Weit wichtiger für die Klärung des Cellulosemoleküls ist die auch von Karrer angezogene röntgenspektroskopische Aufnahme durch Herzog und Janke<sup>46)</sup>; aus ihr folgt, daß sich im Cellulosekristall die Gruppe  $(C_6H_{10}O_5)_4$  regelmäßig wiederholt. Da nun die Cellulose zu 30–60% aus Cellobiose besteht, so muß, nach den Ausführungen von Herzog<sup>46)</sup>, je ein Cellobioserest in einem Fundamentalebene vorhanden und die ganze Cellulose aus Cellobioseresten aufgebaut sein. Schließlich ist es Heß<sup>47)</sup> geglückt, durch den Abbau der Cellulose mit Acetylchlorid zu einem Bioseanhydrid zu gelangen, welches durch seine Wasserunlöslichkeit wie durch seine Fähigkeit, sich in typischen Celluloselösungsmitteln wie dem Kupferhydroxydammoniak<sup>48)</sup> zu lösen, der Cellulose nahe verwandte Eigenschaften zeigt. Dieses Bioseanhydrid wird, wie wir zeigen können, durch die spezifisch auf die Cellulose eingestellten auf anderen Kohlehydraten nicht gehenden Cellulosebakterien vergoren. Dadurch wird auch seine biologische Beziehung zur Cellulose bewiesen. Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so kommt man zu dem Schluß, daß die von uns vor neun Jahren für die Stärke entwickelte Auffassung nun mit Sicherheit auch auf die Cellulose übertragen werden kann, daß auch für sie, wie wohl überhaupt für die Polysaccharide zweiter Ordnung, die alte Kettenstruktur aufgegeben werden muß und daß demnach die früher für äußerst hochmolekular gehaltenen Polysaccharide Polymere von Ringzuckerkomplexen darstellen, welche in ihnen in assoziiertem Zustande vorhanden sind.

An meinen Arbeiten über Polysaccharide haben sich, soweit ich sie nicht selbst ausführte, in den Jahren 1912–1914 die Herren Dr. Langhans und der leider verstorbene sehr begabte Dr. Eißler beteiligt. Nach der mir durch den Krieg aufgezwungenen Unterbrechung nahmen vom Jahre 1920 daran die Herren Persch, Aronowsky, Laßmann, Dr. K. O. Müller, Dernikos und Goldstein teil. Während der ganzen Arbeitsperiode hat mir Frau Dr. Stephanie Lichtenstein vom hiesigen physiologischen Institut unter anderem vor allem durch Weiterzucht des *Bacillus macerans* wertvolle Hilfe geleistet, für die ich hier besonders danken möchte. [A. 108.]

## Die Dolezaleksche Lösungstheorie.

Von Prof. Dr. K. HERRMANN, Charlottenburg.

(Eingeg. 5./5. 1922.)

Die Frage nach der Natur der Lösungen darf eines der ältesten Probleme der exakten Naturwissenschaft genannt werden. Wenn irgendwo, so greifen hier physikalische und chemische Anschauungen ineinander und machen dieses Gebiet zu einer Domäne der physikalischen Chemie. Lange bevor diese Wissenschaft als eine eigene Disziplin behandelt wurde, war die Frage der Lösungen ein gemeinsames und oft strittiges Arbeitsfeld chemischer und physikalischer Autoritäten. Als ein besonderes Kapitel der Chemie trat die Frage nach der Natur der Lösungen jedoch erst dann auf, als man gelernt hatte, zwischen „Chemischen Verbindungen“ und „Lösungen“ zu unterscheiden. In ersteren treten die Elemente in stöchiometrischen Massenverhältnissen zu neuen Substanzen zusammen, und zwar mit mehr oder minder großer Affinität zu größerer oder geringerer Festigkeit.

Als „Lösungen“ ließen sich im Gegensatz hierzu chemische Systeme definieren, deren Komponenten zwar auch mit einem offensichtlichen, beispielsweise durch Wärmetönung bemerkbaren Vereinigungsbestreben zusammentreten, die aber in ihrem Verhalten von der klassifizierten chemischen Verbindung in charakteristischen Punkten abweichen.

Als deren erster muß das nicht an stöchiometrische Zahlen geknüpfte Massenverhältnis genannt werden. Als zweiter ist der kontinuierliche Gang sämtlicher physikalischer Eigenschaften anzuführen, deren Größe ohne Sprung von der Eigenschaft der einen zu der der anderen Komponente hinüberführt, ein wesentlicher Gegensatz zu den Verbindungen, bei welchen die Eigenschaften der elementaren Komponenten sprunghaft verschwinden.

Mit der Erklärung dieser und damit zusammenhängender Fragen haben sich alle Lösungstheorien zu befassen, und je nach Veranlagung

und Schulung der in Frage kommenden Forscher ist der Angriff des Problems in mehr chemischer oder physikalischer Weise erfolgt.

Ein gewisser Fortschritt war zu verzeichnen, als man zwischen „Gemischen“ einerseits und „Lösungen“ andererseits unterschied, eine Unterscheidung, die mehr als bloße Nomenklatur bedeutet. Als Objekte des ersten Begriffsgebietes kommen hauptsächlich die Gemenge indifferenten Gase in Frage, deren Eigenschaften sich sämtlich additiv, d. h. nach der „Mischungsregel“ voraussagen lassen. Man spricht deshalb auch hier immer von „Gasgemischen“, kaum jemals von „Gaslösungen“. Die Bezeichnung „Lösung“ ist im Sprachgebrauch vielmehr für den flüssigen Aggregatzustand vorbehalten, was man anstandslos behaupten kann, da die Anwendung von t'Hoffs auf den festen Aggregatzustand allgemein als Übertragung empfunden werden muß.

Bei den flüssigen Gemengen, den echten Lösungen, sehen wir nun in der weitaus größten Mehrzahl der Fälle wesentliche Abweichungen von der Mischungsregel. Allerdings gibt es auch hier solche aus zwei reinen, chemisch einfachen Flüssigkeiten bestehende Gemenge, deren Eigenschaften sich ebenso additiv berechnen lassen wie die der Gasgemische, und insofern tut man gut, diese Gemenge in Analogie als „Flüssigkeitsgemische“ zu bezeichnen.

Da wir hier mit den technischen Ausdrücken moderner Lösungstheorien operieren, so wird es gut sein, auf die Unterscheidbarkeit zweier Klassen von Eigenschaften hinzuweisen. Erstens diejenigen, die in der Thermodynamik eine Rolle spielen, nämlich: Druck (Partialdruck), Volumen, spezifische Wärme, auch etwa Oberflächenspannung und andere thermodynamische Begriffe. Zu diesen tritt dann der Begriff, der in der Thermodynamik überall verbindend hinzukommt, nämlich die Wärmetönung, hier also die „Lösungswärme“. — Die anderen Eigenschaften sind die nicht-thermodynamischen, wie etwa: Dielektrizitätskonstante, Refraktionsvermögen, optisches Drehungsvermögen, Farbe und Absorption, und anderes mehr. Diese Unterscheidung ergibt sich von selbst, wenn man bedenkt, daß das Gebiet der Lösungen das weiteste Feld für die Anwendung thermodynamischer Erkenntnisse darstellt. Indessen ist diese Einteilung der Eigenschaften in zwei Klassen nicht fundamental, und wir werden sehen, daß gerade die Dolezaleksche Lösungstheorie imstande ist, den analogen Gang beider Kategorien als aus derselben Wurzel stammend aufzuklären.

Um gleich eine Anwendung von dem Gesagten zu machen: Jene Flüssigkeitsgemische zeigen beim Zusammengießen keinerlei Wärmetönung, aber auch keine Volumenkontraktion, und der Partialdruck über jedem Gemisch beliebiger Zusammensetzung ist proportional dem Totaldruck über der reinen Komponente, so daß für den Totaldruck — d. h. nach dem Dalton'schen Gesetz der Summe der Partialdrücke — geschrieben werden kann:

$$(1) \quad p = q_1 p_1 + q_2 p_2,$$

wo  $q_1$  und  $q_2$  ( $= 1 - q_1$ ) die Konzentrationen, ausgedrückt in Molbrüchen<sup>1)</sup>, bedeuten. Nun ist das Charakteristikum von Gemischen — ohne Rücksicht auf den Aggregatzustand —, daß diese Additivität für jede Eigenschaft vorhanden ist. Man kann also für eine beliebige Eigenschaft  $s$  schreiben:

$$(2) \quad s = q_1 s_1 + q_2 s_2,$$

was eben der Inhalt der Mischungsregel ist.

Anders bei der großen Mehrzahl aller Lösungen. Wie lassen sich nun die zahlreichen Abweichungen von der Mischungsregel erklären, die, was das Problem noch mehr kompliziert, bald nach der einen, bald nach der anderen Seite liegen?

Die Beantwortung dieser Fragen ist ersichtlich recht schwer, so schwierig, daß sich eine Trennung des Problems ergeben hat, die von historischer Bedeutung geworden ist, nämlich die Abtrennung der sogenannten „verdünnten Lösungen“ von den anderen, den „konzentrierten“, oder denen „beliebiger Konzentration“.

In der Tat ist es, was als bekannt vorausgesetzt werden darf, den theoretischen Überlegungen von t'Hoffs, Plancks und anderer gelungen, diesem Gebiete auf thermodynamischem Wege beizukommen und eine ziemlich restlose Erklärung derjenigen Eigenschaften zu geben, die man nach Ostwalds Vorgang als „kolligativ“ bezeichnet: Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunkterniedrigung, Siedepunkterhöhung, osmotischer Druck, — alles Eigenschaften, deren Anwendungsgebiet teils aus historischen, teils aber auch aus inhärenten Gründen im wesentlichen auf das Gebiet der verdünnten Lösung beschränkt bleibt.

Vom Standpunkt der konzentrierten Lösungen aus wird nun immer behauptet werden können, daß die verdünnten Lösungen nur ein Grenzgebiet bilden, und daß die Eigenschaften verdünnter Lösungen nur deshalb sich mathematisch so einfach behandeln lassen, weil man sich auf den Eigenschaftskurven — gleichgültig welche Eigenschaft —, bei deren Anfangs- und Endpunkt immer auf einem Kurvenstückchen befindet, das nach allen Methoden der Infinitesimalrechnung immer als geradlinig angesehen werden darf, was dann weiter heißt: An den Anfängen und Endpunkten der Kurven, d. h. wo die Lösungen noch verdünnt sind, können alle Eigenschaften nach der Mischungs-

<sup>1)</sup> Unter Molbruch versteht man das Verhältnis der Mole der einen Substanz zu der Zahl der insgesamt vorhandenen Mole. Diese Zahl kann im Massenwirkungsgesetz — wie es in thermodynamischen Arbeiten vorzugsweise geschieht — an Stelle der Volumkonzentration oder des Partialdruckes benutzt werden.

<sup>44)</sup> Unveröffentlichte Versuche.

<sup>45)</sup> B. 53, 2162 [1920].

<sup>46)</sup> Cellulosechemie 2, 101 [1921].

<sup>47)</sup> B. 54, 2867 [1921].

<sup>48)</sup> Vgl. hierzu W. Traube, B. 54, 3220 [1921].

regel errechnet werden. — Charakteristisch ist übrigens, daß der Mangel einer Lösungswärme geradezu zur Definition der verdünnten Lösungen herangezogen werden kann.

Aus den Anfängen der Kurven läßt sich aber nicht auf den weiteren Verlauf schließen, und somit ist hieraus für das Problem der konzentrierten Lösungen nichts zu gewinnen. Immerhin aber kann man die Anfänge der Eigenschaftskurven als Ausgangspunkte benutzen und sich dann an der Hand folgender chemischer Überlegungen weiterfassen: Wenn für die verdünnten Lösungen, wie bei einfachen Gemischen und analog den Gasmischen bei dem Vorgang der Diffusion, der Mangel einer Wärmetönung ein Anzeichen der chemischen Indifferenz beider Stoffe ist, so kann, wenn man, von dem Gebiet der verdünnten Lösungen ausgehend, sich dem der konzentrierten Lösungen nähert und nun eine allmählich steigende Wärmetönung beim Zusammengießen wahrnimmt, angenommen werden, daß nun die Indifferenz aufhört und bei stärkeren Konzentrationen chemische Vorgänge auftreten, die sich durch freiwerdende Wärme bekunden. Oder, rein chemisch gesprochen: Lösungsmittel und gelöster Stoff — welche Unterscheidung jedoch bei zunehmender Konzentration ihre Bedeutung verliert — gehen eine Verbindung miteinander ein.

Die Frage ist nun: Welcher Art ist eine solche Verbindung?

Das Ziel chemischer Arbeit ist die Isolierung und Reindarstellung der Reaktionsprodukte. Für die mannigfaltigen Abweichungen von der Mischungsregel, die eine besonders große Klasse von mit Wärmetönung entstehenden Lösungen, nämlich die wässrigen zeigt, bietet sich nun die Möglichkeit einer solchen Isolierung in den zahlreichen, in stöchiometrischen Verhältnissen auftretenden Verbindungen, welche die auskristallisierenden Stoffe aufweisen. Das „Kristallwasser“ muß als chemische Verbindung mit seinem Träger aufgefaßt werden. Ist doch im festen Aggregatzustand Energieaufwand zur Trennung notwendig. Der hypothetische Analogieschluß, daß diese Verbindungen sich beim Auflösen oder Mischen bereits im flüssigen Aggregatzustand bilden, und jene Lösungswärme verursachen, scheint nicht besonders gewagt. Der Begriff der „Hydratation“, der hier resultiert, ist dem Chemiker geläufig, und die weitere Analogie, die bei der Bindung des „Kristallalkohols“, des „Kristalläthers“ und ähnlicher Produkte auftritt, führt zu dem Begriff der „Solvate“. Derartige Molekülverbindungen bilden ja überhaupt ein weites Feld für die neueren Anschauungen der Chemie.

Somit wäre für den Chemiker eine befriedigende Erklärung für die beobachtete Wärmetönung gefunden, wenn es nicht Stoffe gäbe, bei denen eine solche Isolierung von Reaktionsprodukten nicht durchzuführen ist, und die beim Mischen doch eine Wärmetönung zeigten. Und wenn es zweitens nicht Stoffe gäbe, die eine negative Wärmetönung, d. h. Abkühlung beim Mischen aufweisen.

Knüpfen wir an dieser Stelle den Gedankengang der Dolezalekschen Anschauungen an. Wir wissen, daß nach den Theorien van t'Hoffs chemische Reaktionen bei gewöhnlicher Temperatur nicht völlig bis zu Ende verlaufen, sondern daß jede Reaktion bei einem Gleichgewichtszustand Halt macht, der von dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer abhängt, und je nach der Größe der bestimmenden Konstanten sehr nahe, aber auch entfernt dem Verschwinden der Ausgangsstoffe und dem Übrigbleiben des Reaktionsprodukts liegen kann. Es ist nun gar nicht nötig, sagt die Dolezaleksche Theorie, daß in binären Lösungen die hypothetische Reaktion so weit bis zum Ende verläuft, daß ein solches Reaktionsprodukt, etwa ein Hydrat, isolierbar ist. Vielmehr kann das Reaktionsprodukt in einer losen, dauernd in Dissoziationszustand befindlichen Molekülverbindung bestehen, die dann, sich jeder Isolierung entziehend, beim Entfernen der Ausgangskomponenten verschwindet. Während also die Analyse stets wieder zu den Ausgangsstoffen und zu dem beim Mischen gewählten Massenverhältnis zurückführt, ist die tatsächliche Zusammensetzung des Gemenges eine andere: Die „analytischen“ Molbrüche sind nicht mit den „wahren“ Molbrüchen identisch. Der Nachweis dieser Verbindungen kann nun, wie einleuchtet, nicht auf die gewöhnliche chemische Methode geführt werden, und es geht, eben da gewichtsanalytische Messungen versagt sind, nicht ohne vereinfachende Annahmen ab. Diese bestehen in folgendem: An sich sind in einem — mit positiver Wärmetönung verlaufenden — Flüssigkeitsgemenge zahlreiche Molekülverbindungen möglich. Die nächstliegende und einfachste Annahme ist jedoch die einer solchen Verbindung, bei welcher nur je ein Molekül der einen mit je einem der anderen Komponente zusammentritt. Diese Annahme ist von Dolezalek nun bei derjenigen Klasse von binären Lösungen gemacht worden, die mit positiver Wärmetönung zusammentreten, und mit der wir uns hier zunächst befassen wollen. Wir haben es also bei einem derartigen Gemisch von nun ab nicht mehr mit zwei, sondern mit drei verschiedenen Molekülarten zu tun. Die relative Menge der einen Art, nämlich der Molekülverbindung, ist, wenn wir unserm Gedankengang folgend das Massenwirkungsgesetz als bestimmend annehmen, gegeben durch die relativen Mengen — d. h. durch die Molbrüche — der noch übriggebliebenen Mengen der Ausgangskomponenten, in Formel:

$$(3) \quad x_{12} = K \cdot x_1 x_2.$$

Hierin bedeutet  $x_{12}$  den Molbruch der Molekülverbindung (was durch den Doppelindex gekennzeichnet ist),  $x_1$  oder  $x_2$  die Molbrüche der Ausgangskomponenten und  $K$  die Massenwirkungskonstante. Dieser Ansatz ist der Dolezalekschen Theorie eigentümlich. Man sieht, daß ein kontinuierlicher Übergang in das Gebiet der verdünnten Lösungen

gewährleistet ist, denn beim Verschwinden einer Ausgangskomponente, d. h. von  $x_1$  oder  $x_2$ , verschwindet auch die Verbindung. Womit dann natürlich auch die verschwindende Wärmetönung bei großer Verdünnung erklärt ist.

Der Zusammenhang dieser wahren Molbrüche mit den analytischen, also den angewandten Mengen ist mathematisch einfach:

$$(4) \quad x_1 = q_1 - x_{12} \cdot q_2$$

$$(5) \quad x_2 = q_2 - x_{12} \cdot q_1$$

womit man dann die  $x_1$  und  $x_2$  aus Gleichung (3) eliminieren kann. Man behält jedoch dann immer noch die beiden Unbekannten  $x_{12}$  und  $K$  in der Gleichung, die also aus dieser allein nicht zu bestimmen sind, so daß einstweilen die molekulare Zusammensetzung der Lösung nicht angebar erscheint. Es bedarf also noch eines weiteren Gedankens, der sich in Gleichungsform fassen läßt.

Dieser Gedanke ist vielleicht das, was als die eigentliche Grundlage der Dolezalekschen Theorie bezeichnet werden darf und besagt folgendes: Wenn bei zwei — indifferenten — Mischungskomponenten die Eigenschaften des Gemisches nach der Mischungsregel aus denen der Komponenten darstellbar sind, so ist diese Möglichkeit sicherlich nicht auf zwei Komponenten beschränkt, sondern kann auf drei — oder mehrere — ausgedehnt werden. In die Gesamteigenschaft der Mischung geht also jede Komponente mit ihrer spezifischen Eigenschaft, multipliziert mit ihrem Molbruch ein. Bei indifferenten Komponenten, z. B. einer ternären Mischung, bedeutet dies also weiter nichts als die Erweiterung der Gleichung (2) um ein weiteres Glied:

$$(6) \quad s = q_1 \cdot s_1 + q_2 \cdot s_2 + q_3 \cdot s_3$$

Dolezalek dehnt aber diese Anschauung auch auf binäre Lösungen aus, in denen sich eine Molekülverbindung gebildet hat, wir haben also ein „pseudoternäres“ Gemisch vor uns, bei welchem natürlich nicht die analytischen Molbrüche  $q$ , sondern die wahren Molbrüche  $x$  einzusetzen sind:

$$(7) \quad s = x_1 s_1 + x_2 s_2 + x_{12} s_{12}$$

Diese Gleichung ist die zweite grundlegende, die der Massenwirkungsgleichung (3) zur Seite tritt. Hierin sind die Größen  $s_1$  und  $s_2$  durch Beobachtungen zu messen. Aber dadurch, daß eine neue Unbekannte  $s_{12}$ , die Eigenschaft der Molekülverbindung auftritt, welche nicht unmittelbar zu beobachten ist, wird die Zahl der Unbekannten noch um eine vermehrt, so daß offenbar die Zahl der Gleichungen wieder nicht ausreicht, die Molekularkonstitution genau zu bestimmen. Indessen läßt sich auch hier ein Ausweg finden, was an dem folgenden konkreten Beispiel erhellen wird.

Als Paradigma für eine Berechnung der Molekularkonstitution aus einer Eigenschaftskurve möge das Gemisch Äther-Chloroform dienen, dessen Konstitution aus den Messungen der Dampfdrucke zu errechnen ist. Dolezalek nimmt nämlich an, daß der Dampfdruck der Verbindung derart klein ist, daß er für den Totaldruck nicht in Betracht kommt. Die Anzahl der Äther-Chloroform-Moleküle im Dampfraum wird also neben der Anzahl der reinen Äther- und reinen Chloroform-Moleküle als verschwindend angenommen. Diese Annahme kann man machen, weil im allgemeinen der Dampfdruck mit wachsendem Molekulargewicht geringer wird. Es läßt sich aber für diesen Fall, wie es Dolezalek getan hat und weiter unten mitgeteilt wird, die Berechtigung dieser Annahme auch experimentell belegen.

Beim Wegfallen des Dampfdrucks der Verbindung entfällt also in der Gleichung (7) die Größe  $s_{12}$ , und nun ist aus den Gleichungen (3) und (7) die molekulare Zusammensetzung zu errechnen. Anstatt einer Tabelle geben wir in der Figur (1)<sup>2)</sup> die Dolezaleksche Figur wieder, in der die ausgezogene Kurve den berechneten Totaldruck, die kleinen

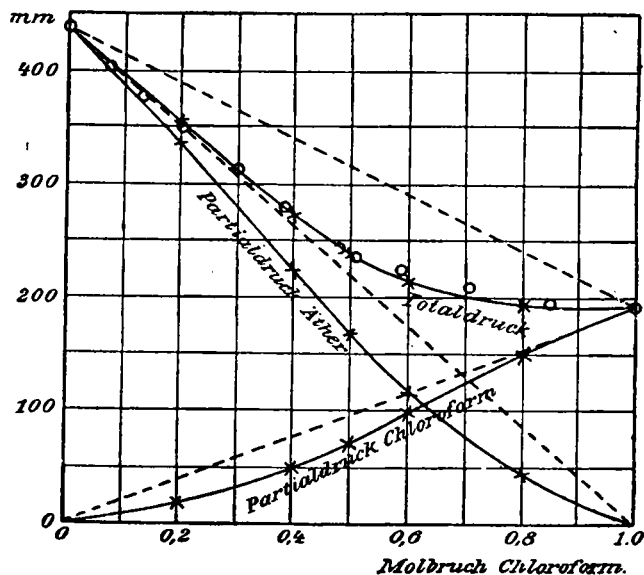


Fig 1.

<sup>2)</sup> Auf der gestrichelten Linie müßten die Beobachtungen — die runden Kreise — liegen, wenn die Dampfdrucke sich nach der einfachen (gewöhnlichen) Mischungsregel berechnen ließen.

Kreise die gemessenen Drucke bezeichnen. Man sieht, daß die Übereinstimmung eine vorzügliche ist.

Da, wie erwähnt, die vorstehende Annahme, die diese Errechnung erst ermöglicht hat, besser experimentell belegt wird, so hat Dolezalek direkt die Volumenabnahme bestimmt, die beim Vermischen von Chloroformdampf mit Ätherdampf im molekularen Verhältnis eintritt und hieraus nach der Avogadro'schen Regel die Änderung der Molekülzahl errechnet, was das Resultat ergab, daß sich in einem molekularen Gemenge von Äther- und Chloroformdampf bei 80° und 1 kg/qcm Druck 0,64 Molekülprozent Verbindung bilden.

Hieraus geht erstens hervor, daß die Menge der Verbindung in der Dampfphase relativ klein ist, zweitens aber läßt sich auch der Schluß ziehen, daß, wenn solche Moleküle im Dampfraum überhaupt vorhanden sind, sie auch in der Flüssigkeit da sein müssen, was einem Beweise für die tatsächliche Existenz der hypothetisch-kül-Verbindung in der Flüssigkeit gleichkommt.

Dolezalek hat sich aber bemüht, die Existenz der Verbindung noch auf andere Weise darzulegen, indem er durch Ausfrieren in flüssiger Luft schließlich bei etwa -80° ein einheitliches Gemenge ohne Hinterlassung eines flüssigen Rückstandes isolieren konnte. Reiner Äther gefriert erst etwa 30° tiefer. Hierdurch wird die Existenz der Verbindung im flüssigen Gemenge zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht.

Grundsätzlich lassen sich natürlich auch beliebige andere Eigenschaften zur Ergründung der Molekularkonstitution heranziehen, die Messung der Dampfdrucke ist aber wegen der Vernachlässigbarkeit des Partialdrucks der Verbindung am geeignetsten.

Hat man nun aber einmal auf diese Weise den molekularen Zustand einer Mischungsreihe festgestellt, dann kann man nun für jede beliebige andere Eigenschaft nach der Mischungsregel vorgehen. Als einzige Unbekannte ist dann in der — vollständigen — Gleichung (7) noch die Eigenschaft  $s_{12}$  der Verbindung enthalten, deren Größe grundsätzlich aus einer einzigen Beobachtung der Gemischeigenschaft zu gewinnen wäre. Zweckmäßig nimmt man natürlich alle Beobachtungen zur Berechnung zu Hilfe und wendet etwa die Methode der kleinsten Quadrate zur Errechnung von  $s_{12}$  an.

Als Beispiel diene die Refraktionskonstante (in der Lorenz-Lorentz'schen Form) derselben Lösung Ätherchloroform, welche A. Schulze gemessen und unter Zugrundelegung der aus Dampfdrucken anderweitig errechneten Molekularkonstitution nach der

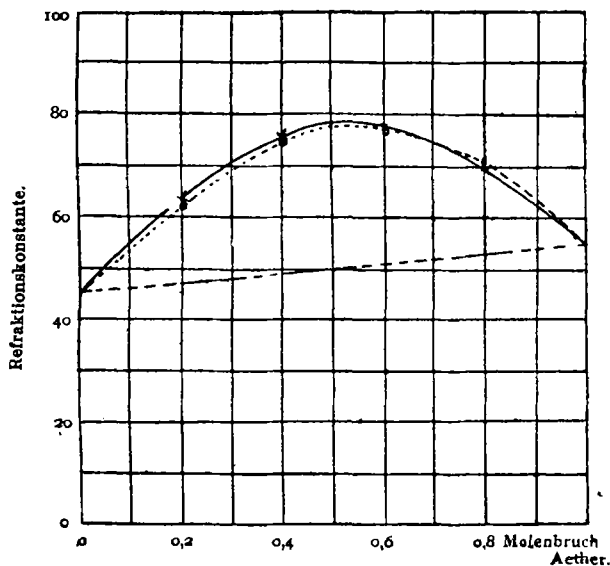


Fig. 2.

Mischungsregel berechnet hat. Fig. 2 ergibt das Resultat. Man sieht, daß die gemessenen Werte (gestrichelte Kurve) mit den berechneten (ausgezogene Kurve) gut übereinstimmt.

In dieser und ähnlicher Weise ist Dolezalek mit seinen Schülern meistens vorgegangen und hat mehrere Lösungen untersucht, nachdem als Ausgangsmaterial anfänglich die Messungen von v. Zawidski benutzt worden waren. In die Kategorie dieser Lösungen gehören die Paare: Äther-Chloroform, Benzol-Äther, Benzol-Chloroform.

Als Paradigma eines Gemisches, welches ohne Wärmetönung zusammentritt und bei dem sich der Totaldruck und alle Eigenschaften additiv aus den Mischungsregeln errechnen lassen, dient das Gemisch Benzol-Äthylchlorid. (Fortsetzung folgt.)

## Neue Bücher.

Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Von Fritz Wüst. 3. Band, 1. Heft. 87 Seiten mit 15 Tafeln. Verlag Stahleisen. Düsseldorf 1921.

Preis geh. M 100, geb. M 125

In rascher Folge ist das dritte Heft der Forschungsergebnisse des jungen Eiseninstituts erschienen und erfreut wieder durch eine Anzahl

interessanter Arbeiten, die diesmal dem Leser zeigen, welch vielseitigen Aufgaben das neue Institut sich widmet. Im ersten Aufsatz behandelt der Direktor des Instituts, Geheimrat Wüst, das Basset-Verfahren, nach welchem schmiedbares Eisen auf direktem Wege im Drehrohrofen unter Umgehung des Hochofens aus Erzen hergestellt werden soll. Es wird an Hand theoretischer Überlegungen nachgewiesen, daß das Verfahren nicht durchführbar ist, ohne daß ein Teil des reduzierten Eisens verschlackt und daß das Ausbringen ebenso wenig vollständig sein kann wie bei früheren direkten Verfahren. Die zweite Abhandlung ist eine mikroskopische Untersuchung der oolithischen Braunjuraerze von Wasseralfingen von H. Schneiderhöhn, wobei namentlich auch die Frage der Aufbereitungsmöglichkeit berücksichtigt wird. Dann folgt eine Untersuchung von E. Maurer und R. Schrödter über den Einfluß des Höhenunterschiedes und der Entfernung zwischen Generatoren und Öfen im Martinbetriebe. Ein ganz anderes Gebiet hat K. Endell angeschnitten, er untersuchte die praktisch sehr wichtigen Sinterungsvorgänge von Eisenerzen und weist nach, daß nur die Verfolgung der Schwindung und Porosität brauchbare Ergebnisse für die Beurteilung dieser Vorgänge liefert. Rein theoretischen Inhalts ist die Untersuchung F. Wevers über die Atomanordnung des Eisens in austenitischen Stählen. Zum Schlusse berichten F. Körber und Ph. Wieland über das Kaltwalzen und Ausglühen von Kupfer-Zink-Legierungen. Auch für den Chemiker bieten einzelne der Abhandlungen eine Menge wertvoller Anregungen, für das Eisenhüttenwesen aber kann das Institut, wenn die Produktivität und Vielseitigkeit in dieser Weise anhält, von großem Segen werden. B. Neumann. [BB. 27.]

Die Grenzen der Relativität. Von Dr. Arthur von Weinberg, Geh. Reg.-Rat. Sonderabdruck aus dem 52. Bericht der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft, 1922, Heft 1.

Der gemeinverständliche Vortrag, den Arthur von Weinberg kürzlich in der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft in Frankfurt a. M. hielt, ist als Sonderabdruck erschienen. Der Verfasser wendet sich darin in erster Linie gegen die Bemühungen der Relativisten, den Inhalt ihrer Theorie insbesondere auch dem Laien durch allerhand Bilder, wie die Verkleinerung unserer Erdenwelt zu einem Globus, durch die Drehbewegung eines Kreisel, den berühmten Eisenbahnzug und den im Weltraum schwebenden Kasten, in welchem ein Physiker experimentiert, klar zu machen. Hierbei trifft man bei Weinberg auf eine von klarem naturwissenschaftlichem Instinkt durchflutete Denkrichtung, die in der heutigen Zeit der vielverbreiteten Mode des Theoretisierens sehr wohlthuend und gemütsberuhigend anmutet. Daß es nicht nur den Laien, sondern bis hinein in wissenschaftliche Kreise schwer fällt, die Relativitätstheorie auf dem eben bezeichneten Wege aufzufassen, dürfte heute nach so viel vergeblichen Versuchen kaum noch zweifelhaft sein. Auch ich zähle mich, wie ich bekenne, zu denen, welchen diese Theorie in der Form, wie sie gewöhnlich vorgetragen wird, ihrem naturwissenschaftlichen Denken nicht konform erscheint. Weinberg meint, daß die Vorstellungen, die uns die Relativitätstheorie zumutet, an den Erfahrungen, die wir über die Materie besitzen, scheitern werden, wobei er insbesondere auf die biologischen Zusammenhänge hinweist. Dies ist sicherlich ein äußerst wichtiger neuer Gedanke, der, soviel ich weiß, bisher noch nicht in die Debatte geworfen ist. Wollen wir überhaupt zugeben, daß der zeitliche Ablauf des Lebens an gewisse Eigenschaften der Materie gebunden sein muß, so werden, wie Weinberg mit sicherem Griff aufzeigt, in der Tat gewisse Bilder und Vorstellungen über die Relativität der Zeit sehr schwer verständlich. Mindestens ist es ein Verdienst dieser Schrift, gezeigt zu haben, daß hier eine Lücke unserer Erkenntnis doch noch offen ist, die ohne Zweifel zu untersuchen wäre. Die kleine Schrift von A. von Weinberg bietet aber auch sonst eine Fülle von Anregungen, an denen auch die Freunde der Theorie nicht werden vorübergehen können. Sie sei daher allen, die mit diesen Fragen ringen, auf das wärmste und angelegentlichste empfohlen. Es ist ein Vergnügen, sich dieser genußreichen Lektüre hinzugeben. Richard Lorenz. [BB. 136.]

Philosophiebüchlein. Ein Taschenbuch für Freunde der Philosophie.

1. Bd. 1922. Erdbüchlein. Ein Jahrbuch der Erdkunde für das Jahr 1922. Sternbüchlein für das Jahr 1922. Chemiebüchlein. Ein Jahrbuch der Chemie. 1. Bd. 1922. Franckhsche Verlagshandlung, Stuttgart. Preis jedes Bändchens M 9,60

Während der Not des Krieges und der Unsicherheit des unnatürlichen Friedens hat es den meisten Gebildeten an Zeit und Muße gefehlt, die Veränderungen eingehend zu verfolgen, die sich auf zahlreichen Wissensgebieten vollzogen haben. Viele möchten gern die Lücken in ihrem Wissen ausfüllen, wenn sie nur die richtige Anleitung hätten. Sie verlangen, daß der Fachmann zu ihnen spreche, und zwar in volkstümlicher, leichtverständlicher Form. Diesen wohlberechtigten Wunsch sucht die Franckhsche Verlagshandlung durch ihre „Jahrbüchlein“ zu erfüllen, die ihrer Aufgabe denn auch in vorzüglicher Weise gerecht werden. Die Wahl der Mitarbeiter ist durchaus zu loben. In zwangloser Reihenfolge ziehen kurze, gehaltvolle Aufsätze über allgemein interessierende Tagesfragen vor unserem geistigen Auge vorüber. Zahlreiche Bilder und Karten veranschaulichen die Abhandlungen in vortrefflicher Weise. Unser Wissen wird