

Niemand kann daher berufener sein als der Verfasser, heute das ganze große Gebiet den Fachgenossen im Zusammenhange und in kritischer Sichtung und theoretischer Beleuchtung darzulegen. Diese Absicht verfolgt das vorliegende Buch und erfüllt sie in kaum zu übertreffender Weise. Nach einer eingehenden historischen Entwicklung des Molekularbegriffs, der Vorstellungen von der Polymerisation, Assoziation und Dissoziation der Moleküle werden die Wege zur Erkennung und Messung der Molekulargrößen homogener Flüssigkeiten, und alsdann diejenigen zur Bestimmung der Molekulargrößen gelösten Stoffe erörtert, wobei aber, wohl mit Rücksicht auf die Kürze und den ganzen Zweck des Buches auf die Einzelheiten der experimentellen Methodik nicht eingegangen, sondern in dieser Hinsicht nur auf die Originalarbeiten verwiesen wird.

An diese schon mit reichem, sehr sorgfältig bearbeitetem Tabellenmaterial erläuterten Ausführungen schließen sich dann die umfassenden und mit eingehenden Literaturnachweisen versehenen Zusammenstellungen der nach den osmotischen Methoden gefundenen Molekulargewichte gelöster Elektrolyte (Salze, Säuren und Basen) an und werden für die einzelnen Lösungsmittel jedesmal nach den allgemeinen Ergebnissen theoretisch zusammengefaßt und kritisch beleuchtet: eine Fülle des für den Chemiker auch in seinen Einzelheiten interessantesten Tatsachenmaterials, von dessen Vielseitigkeit die meisten Fachgenossen wohl ebenso überrascht sein werden wie von der Experimentierkunst, mit der die von manchen Lösungsmitteln, wie von reiner Schwefelsäure oder von erst bei Rotglut oder Weißglut schmelzenden Salzen, gebotenen Meßschwierigkeiten überwunden wurden, experimentellen Feinheiten, die freilich der Leser auch hier nur zu ahnen bekommt, und für deren näheres Kennenlernen er auf die Literatur verwiesen wird. Gegenüber dem einen, bisher fast immer im Vordergrunde des theoretischen Interesses weiter Kreise der Fachgenossen gebliebenen Lösungsmittels, des Wassers, werden die an 57 organischen und 46 anorganischen Lösungsmitteln (unter letzteren auch an geschmolzenen Salzen als Lösungsmittel) gewonnenen Ergebnisse eingehend behandelt.

Von den aus ihnen gezogenen allgemeinen theoretischen Schlußfolgerungen seien mit Rücksicht auf ihre Bedeutung einige Hauptpunkte mit den Worten wiedergegeben, mit denen sie der Verfasser im letzten, die Hauptergebnisse der bisherigen Untersuchungen enthaltenden Kapitel seines Buches zusammenfaßt:

„Für gelöste Elektrolyte (Salze) rechnen wir gewöhnlich nur mit einer Zustandsänderung der Moleküle, d. h. mit der Spaltung derselben in Ionen:  $BS \rightleftharpoons B^+ + S^-$ . Zu dieser hauptsächlichen Veränderung der Salzmoleküle kommt jedoch bereits in konzentrierteren, wässrigen Lösungen, erst recht aber in nichtwässrigen Lösungen ein zweiter wichtiger Vorgang hinzu. Die Änderung des Polymeriegrades der Moleküle, die wir nicht unbedingt als inhomomolekulare Annahmen dürfen:  $(BS)_x \rightleftharpoons (BS)_y + (BS)_z \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons BS$ . Das obige einfache Dissoziationschema erfährt dadurch eine Einschränkung, da auch die polymeren Salzmoleküle einer Ionen-spaltung unterliegen, z. B.  $(BS)_y \rightleftharpoons (BySy_{y-1})^+ + S^- \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons B^+ + (By_{y-1}S_y)^-$ . Als dritter konstitutionsändernder Faktor tritt das Lösungsmittel selbst auf; indem es mit seinen Molekülen chemisch in die Zusammensetzung der gelösten Elektrolytmolekel eingreift, sich an- oder einlöst, führt es zu Solvaten, d. h. Molekülverbindungen zwischen Gelöstem und Lösendem:  $(Salz)_x + (Solvans)_y \rightleftharpoons (Salz)_x (Solvans)_y \dots$

„Die Ionenpaltung der gebildeten Solvate führt nun ihrerseits zu neuen Ionenarten, die vermutlich ebenfalls solvatisiert auftreten. Wir haben demnach anstatt der obigen Dissoziationsgleichung mit den monomeren Salzmolekülen folgende Systeme in der Salzlösung:

- einfache (monomere) Moleküle  $\rightleftharpoons$  einfache Ionen,
- solvatisierte monomere Moleküle  $\rightleftharpoons$  solvatisierte einfache Ionen,
- gemischt-polymere Moleküle  $\rightleftharpoons$  verschiedene komplexe Ionen,
- solvatisierte polymere Moleküle  $\rightleftharpoons$  solvatisierte komplexe Ionen.“

„Im einzelnen äußert sich der Einfluß von Polymerie, Dissoziation und Solvation kurz folgendermaßen: Bei zunehmender Konzentration wird das osmotisch (kryoskopisch) ermittelte Molekulargewicht gleichzeitig einer Reihe von Änderungen unterliegen, und zwar bewirkt:

- I. Solvatbildung Abnahme von M,
- II. Polymerisation Zunahme von M,
- III. Dissoziationsrückgang Zunahme von M.“

Es wird dann gezeigt, wie wechselndes Zusammenwirken dieser Faktoren bei verschiedenen Salzlösungen mit zunehmender Konzentration bald Anstieg, bald Rückgang, bald Durchgang durch ein Maximum für das gemessene (scheinbare) Molekulargewicht veranlassen kann.

Nachdem dann die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten für das bei gewöhnlichen Salzen stets mehr oder weniger bemerkbare Auftreten der Polymerisation in nichtwässrigen Lösungen, ihre Beziehungen zur Natur der Salze und der Lösungsmittel entwickelt sind, führt der Verfasser weiterhin aus:

„Die Assoziationskraft der Lösungsmittel steht im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Dielektrizitätskonstante, indem dasselbe gelöste Salz einen um so höheren Assoziationsgrad x aufweist, je kleiner die Dielektrizitätskonstante ε des lösenden Mediums ist; umgekehrt ist dann die dissoziierende Kraft des lösenden Mediums um so größer, je größer seine Dielektrizitätskonstante ist.“

„Durch Variation des Lösungsmittels bei ein und derselben Verdünnung kann ein und dasselbe Salz eines binären Jodids MJ alle Zustände der Polymerisation oder Depolymerisation und Dissoziation annehmen. Bei derselben Verdünnung (und Temperatur) können wir also das gegebene Salz bald in der Form von hochpolymerisierten Molekülen (scheinbares Molekulargewicht  $= \infty$ ) bald in der Form von nahezu gänzlich in freie Ionen zerfallenen Molekülen erhalten, und diese erstaunliche Plastizität der scheinbar so fest gefügten Salzmolekel erreichen wir nicht etwa durch die Anwendung besonderer Energiefaktoren, sondern einfach durch Auflösen bald in einem sogenannten indifferenten Lösungsmittel, bald in einem guten Ionisationsmittel: doch aus beiden gewinnen wir durch Kristallisation das unveränderte kristallinische Salz wieder!“

„Wenn wir einem gegebenen Kolloid als Sol verschiedene Dispersitätsgrade erteilen können, so können wir durch geeignete Lösungsmittel (unter Variation von Konzentration und Temperatur) auch die Moleküle eines gelösten Kristalloids (oder eines Salzes) kondensieren, indem wir von Ionen zu einfachen Molekülen, von einfachen zu polymeren Molekülen, von diesen zu kolloiddispersähnlichen Zuständen beliebig aufsteigen können...“

In gewissem Gegensatz zu den Salzen stehen in nichtwässrigeren Lösungen die Säuren. Hierüber sagt der Verfasser: „Die nichtwässrigeren Lösungsmittel erbringen nun den Beweis, daß die Säuren eine andere Art von Elektrolyten darstellen als die Salze, indem sogar die in Wasser hochgradig dissozierten Säuren in Solventen, welche die Salze bis zu 90 % dissoziieren, praktisch gar nicht dissoziert sind.“ Auf der anderen Seite erweisen sich auch die Säuren insofern „als sehr wenig empfindlich gegen das lösende Dielektrikum“, da die für die Salze charakteristischen hohen Assoziationsgrade hier nicht vertreten sind, indem der Höchstwert für die Assoziation hier etwa 2 beträgt.

Am einfachsten verhalten sich die Basen (Amine), die auch in den Lösungsmitteln mit geringster Ionisationskraft monomer gelöst sind, zugleich aber auch in diesen Medien Nichtleiter (oder äußerst schlechte Leiter) für den elektrischen Strom bilden. Ausnahmen treten nur in Wasser ein, wenn vorher Solvatbildung (Hydratation) stattgefunden hat.

Man sieht hieraus, welche Fülle von Anregungen und neuen Gedanken das Buch enthält, wie es ganz neues Licht auf den Zustand der gelösten Stoffe wirft, ein Licht, das zweifelsohne auch in mancherlei chemische Reaktionen, an denen Salze beteiligt sind, Aufklärung bringen wird und zur Auffindung neuer Erscheinungen führen kann. So wird nicht nur der Theoretiker, sondern auch der praktisch tätige Chemiker das sich ungemein leicht und angenehm lesende Buch mit Vorteil für sich studieren. Es wäre auch nur zu wünschen, wenn es viele Fachgenossen dazu anregte, auf dem weiten Gebiete der nichtwässrigeren Lösungen mitzuarbeiten, das nur an verhältnismäßig wenigen Stellen so eingehend durchforscht ist, wie es der Verfasser im Laufe seiner Lebensarbeit auf den von ihm betretenen Teilen dieses Gebietes getan hat.

Wie dem Verfasser für seine mühevolle, durch ein umfassendes Autoren- und Sachregister ergänzte Arbeit der Dank der Fachgenossen gebührt, so darf auch gegenüber dem Verleger der Dank nicht zurückgehalten werden dafür, daß er trotz der Ungunst der Zeit nicht davor zurückgeschreckt ist, ein Werk von scheinbar so ganz speziellem Charakter herauszugeben; er hat sich damit wieder ein großes Verdienst um die Chemie erworben. Foerster. [BB. 242.]

#### Denkmethoden der Chemie. Von G. Bredig.

Zur der kürzlich erschienenen Besprechung erhielt die Schriftleitung folgende Zuschrift:

Aus der Besprechung der obengenannten Schrift auf S. 167 dieser Zeitschrift könnte vielleicht ohne Kenntnis des Textes meiner Schrift der (wohl vom Referenten nicht beabsichtigte) Vorwurf herausgelesen werden, als ob in ihr nicht genügend die Schillerschen Worte beherzigt wären: „Nichtswürdig ist die Nation, die nicht ihr Alles freudig setzt an ihre Ehre.“ Zum Beweise des Gegenteiles führe ich deshalb von Seite 48 meiner Schrift folgenden Vorbehalt an: „Gewiß werden wir Deutschen zurzeit die Letzten sein, die sich in dieser Richtung<sup>1)</sup> betätigen können. Erst muß das unerhörte Unrecht und die schwere Verleumdung und Versklavung von uns genommen werden, die in dem Vampyrvertrag von Versailles sowie in der Besetzung, Ausräumung und unerhörten Mißhandlung des Saargebietes, des Rheinlandes und des Ruhrgebietes durch fremden Militarismus und Imperialismus liegen“, und auf Seite 50 heißt es dann: „Unser Deutsches Reich geht uns über alles, aber unausweichlich bleibt das Problem der Vereinigten Staaten von Europa“.

G. Bredig.

<sup>1)</sup> Gemeint ist die internationale Verständigung.