

(R. A. 12. August 1897.)

8. U. 1201. **Verseldung** von pflanzlichen Fasern mit ätzalkalischen Lösungen von Seide. — E. Ungnad, Rixdorf b. Berlin. 29. 1. 97.
12. C. 6693. Darstellung von Verbindungen der Stärke und stärkeähnlichen Substanzen mit **Acetaldehyd** oder Paraldehyd. — A. Classen, Aachen. 6. 1. 97.
22. F. 8419. Darstellung basischer **Azofarbstoffe**. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6. 7. 95.
- F. 8950. Darstellung von basischen **Disazofarbstoffen** aus Amidoammoniumbasen. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18. 3. 96.
75. N. 3826. **Elektrolytische** Herstellung von Stickstoffverbindungen (besonders Ammoniak und Ammoniumnitrat) aus atmosphärischem Stickstoff. — R. Nithack, Nordhausen. 17. 7. 96.

(R. A. 16. August 1897.)

22. P. 8246. Darstellung von substantiven **Baumwollfarbstoffen** aus Benzidinsulfosäure. — Ferd. Petersen & Co., Schweizerhalle b. Basel. 17. 6. 96.

(R. A. 19. August 1897.)

12. B. 19725. Darstellung der **Guajacol-** und **Kreosotphosphorsäureester**. — Pierre Ballard, Montpellier. 8. 10. 96.
- K. 15301. Darstellung von fast geruchlosen Verbindungen des **Jodoforms** mit Eiweisskörpern. Knoll & Co, Ludwigshafen a. Rh. 8. 6. 97.
- T. 5323. Gewinnung von Homologen des **Naphthalins** aus Erdöl. — G. Tammann, Dorpat. 2. 3. 97.
22. B. 20014. Darstellung grüner beizenfärbender **Farbstoffe** aus halogensubstituirten Fluoresceinen. — Badische Anilin- und Sodaabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11. 12. 96.
- F. 9625. Darstellung von **Chinizaringsulfosäure**; Zus. z. Pat. 86150. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld. 20. 1. 97.
78. S. 9664. Herstellung von **Nitroglycerin**-Sprengstoffen. — Sprengstoff A.-G. Carbonit, Hamburg. 1. 8. 96.
- Sch. 12127. **Explosivkörper**, Verfahren und Apparat zu seiner Herstellung. — R. Ch. Schüpphaus, Brooklyn. 4. 12. 96.

(R. A. 23. August 1897.)

12. C. 6238. Darstellung von **Acidylderivaten** der labilen unsymmetrischen Cyclobasen der Acetonalkaminreihe; Zus. z. Pat. 90069. — Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin N. 9. 5. 96.
- C. 6453. Darstellung von **Alkalinen** der cyclischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege. — Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin N. 19. 11. 96.
- C. 6651. Darstellung von stabilen cyclischen Basen der **Acetonalkaminreihe**. — Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin N. 9. 5. 96.
- F. 9842. Darstellung von **Codein**; Zus. z. Pat. 92789. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12. 4. 97.
- H. 17314. Darstellung von isomeren unsymmetrischen **Cyclobasen** der Acetonalkaminreihe. — Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin N. 9. 5. 96.
22. F. 8794. Darstellung eines **Amidoazofarbstoffs** aus Amidonaphtolsulfosäure G des Patents No 53076; Zus. z. Pat. 91283. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 15. 1. 96.

(R. A. 26. August 1897.)

8. N. 3957. **Degummiren** und Waschen mittels Phenolen, Aminen und Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe. — Neue Augsburger Kattunfabrik, Augsburg. 9. 1. 97.
12. M. 13886. Darstellung von **Borax**. — Ch. Masson, Gembloux u. Ch. Tillière, Brüssel. — 29. 3. 97.
- St. 4969. Darstellung von 1-Phenyl-2-alkyl-3-methyl-5-pyrazolon. — F. Stolz, Höchst a. M. 10. 4. 97.

(R. A. 30. August 1897.)

8. F. 9365. Herstellung echter Gerbstoff-Antimon-Lacke basischer **Polyazofarbstoffe** und Safraninazofarbstoffe auf der vegetabilischen Faser. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 30. 9. 96.
- F. 9570. Gleichzeitiges **Färben** und Mercerisiren von Baumwolle. — Farbeufabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 19. 12. 96.
12. C. 6085. Herstellung von **Cyanverbindungen**; Zus. z. Pat. 88363. — N. Caro, Berlin N.W., u. A. Frank, Charlottenburg. 31. 12. 95.

## Verein deutscher Chemiker.

### Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

#### Rheinisch-Westfälischer Bezirksverein.

Sitzung am Dienstag den 10. August 1897 im Krupp'schen Gasthof zu Essen a. d. Ruhr, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr.

Tagesordnung: 1. Geschäftliches. 2. Vortrag des Herrn Dr. Fritz Salomon-Essen: Ueber ein neues periodisches System der Elemente. Vergl. S. 523 d. Z. Schluss der Sitzung 10 Uhr.

#### Berliner Bezirksverein.

Sitzung am Dienstag, 1. Juni 1897, im Hotel Janson, Mittelstr. 53/54 (nahe Friedrichstr.). Tagesordnung: 1. Vorbesprechung betreffend die Hauptversammlung in Hamburg. 2. Vortrag des Herrn Regierungsrath Dr. Rösing: „Über den Nachweis der Patentfähigkeit“. 3. Kleinere Mittheilungen. 4. Geselliges Beisammensein. — Der Vorsitzende, Prof. Dr. Delbrück, eröffnet die von 65 Mitgliedern und Gästen besuchte Versammlung um 8,20 Uhr.

Ch. 97.

Für die Bibliothek des Bezirksvereines sind eingelaufen: Bericht des Vereins „Hütte“ über das 51. Vereinsjahr; Bericht des Vereins Berliner Kaufleute und Industrieller über das Geschäftsjahr 1896/97; Bericht über die Thätigkeit der Königlich-technischen Versuchsanstalten im Jahre 1895/96.

Als für wissenschaftliche Ausflüge geeignete Zeit bestimmt die Versammlung den Sonnabend Nachmittag.

Dr. W. Heffter beantragt, keine Sommerpause für die Vereinsthätigkeit eintreten zu lassen, da die Mehrzahl der Mitglieder als technische Chemiker doch keinen grösseren Urlaub, wohl aber Interesse daran habe, auch während der Sommermonate mit Fach- und Vereinsgenossen zusammenzutreffen zu können. Auf Vorschlag von Dr. Th. Diehl wird beschlossen, die Augustsitzung als blosses gemüthliches Zusammensein zu gestalten.

Hinsichtlich der Tagesordnung für den geschäftlichen Theil der Hamburger Hauptversammlung interessirt zunächst der Punkt: „Bestimmung des Ortes für die Hauptversammlung 1898“. Nach

längerer Erörterung, an der sich Prof. Dr. Delbrück, Prof. Dr. Friedheim, Dr. Heffter, Dr. Henriques, Dr. A. Lange, Dr. P. Meyer und Regierungsrath Dr. Rösing betheiligen, erhält Prof. Dr. Friedheim den Auftrag, dem Vorstande des Hauptvereines gegebenen Falls eine Einladung des Berliner Bezirksvereines zu überbringen.

Den Antrag Duisberg: „Eingabe um Vermehrung der Extraordinariate für Chemie“ wünscht die Versammlung durch den Bezirksvereinsabgeordneten unterstützt zu haben (S. 514).

O. Fuhse regt nun die schon in der letzten Sitzung von Dr. Paul Meyer erwähnte Frage achttägigen Erscheinen der Zeitschrift für angewandte Chemie von Neuem an. Man sei sich sehr wohl bewusst, dass nach Satz 3 der Hauptvereinsatzungen bis auf Weiteres der „Vorstand über die Redaction der Zeitschrift und die Art ihres Erscheinens zu bestimmen habe“, gerade darum aber würden Wünsche und Vorschläge betreffs Erweiterung und Verbesserung der „Zeitschrift“ aus der Mitte derjenigen, die es angeht, der Leser, der Bezirksvereine, aus den Kreisen von Wissenschaft und Technik kommend, dem Vorstande sicher angenehm sein. Prof. Dr. Friedheim möge gelegentlich der Hauptversammlung anfragen, ob vom 1. Januar 1898 ab achttägiges Erscheinen und etwaige Inhaltserweiterungen zu erwarten seien. Dr. W. Heffter erinnert daran, dass schon 1891 Prof. Dr. J. H. Vogel, jetzt Mitglied unseres Bezirksvereines, beantragt habe, die Zeitschrift in ein wissenschaftliches Hauptblatt und ein häufiger erscheinendes Nebenblatt mit Handelsnachrichten und dergl. zu zerlegen, dass der engere Vorstand daraufhin von der Goslarer Hauptversammlung 1891 — der Verein zählte 1891 568 Mitglieder — beauftragt wurde, mit der Verlagsbuchhandlung ein bezügliches Abkommen zu treffen und erforderlichenfalls zweitausend Mark Zuschuss zu gewähren (d. Z. 1891, 590), dass aber im Einverständniss mit der Verlagshandlung ein solcher Vertrag durch eine Vorstandssitzung in Hannover als unausführbar abgelehnt wurde (d. Z. 1891, 618). Heffter weist ferner darauf hin, dass 1894 in Köln der damalige Vorsitzende Richard Curtius achttägiges Erscheinen und Vergrößerung von Umfang und Inhalt der „Zeitschrift“ als höchst wünschenswerth, aus pecuniären Rücksichten aber vorläufig — der Verein zählte damals 860 Mitglieder — als unmöglich bezeichnete (d. Z. 1894, 382). Heute, 1897, bemerkt Heffter, sei die Mitgliederzahl auf fast 1400 gestiegen, die Zeitschrift rentire, die Mitglieder hätten ein Recht auf Verlangen nach einem Vereinsorgan, neben dem sie nicht noch die Chemikerzeitung für abermals 20 M. jährlich halten müssten; es werden sich Wochenausgabe und Erweiterung der Zeitschrift sicher ermöglichen lassen: der Verein werde dadurch bedeutend wachsen; die Zeitschrift könnte dann — bei schnellerer Aufeinanderfolge der Nummern — mehr Inserate (insbesondere Stellengesuche und -Angebote) erwarten, ein Vortheil für den Verein, der ja an den Einnahmen aus dem Anzeigenthail theilhaftig sei; endlich wäre die für das Wachsthum des Vereines höchst wichtige Möglichkeit vorhanden, den Bezugspreis der Zeitschrift für Nichtmitglieder zu ver-

theuern, bez. für Mitglieder zu verbilligen, ähnlich wie der Verein deutscher Ingenieure seine Zeitschrift im Buchhandel für 36 M., Mitgliedern aber für den jährlichen Vereinsbeitrag von 20 M. liefert. Übrigens werde durch Anzeige in Heft 11 des Vereinsorgans vom 1. Juni ein Chemiker als besoldeter Geschäftsführer des Vereins deutscher Chemiker gesucht, ein Umstand, auf welchen hin das achttägige Erscheinen der Zeitschrift zu erhoffen sei. Dr. Th. Diehl drückt seine Befriedigung darüber aus, dass der Verein als Geschäftsführer einen Chemiker und nicht etwa den für solche Posten jetzt fast unvermeidlichen Juristen anstellen wolle. Dr. Ephraim wünscht eine regelmässige und ausführlichere Berichterstattung über die Zeitschriften und Patentlitteratur gerade des Auslandes, über Handels- und wirthschaftliche Verhältnisse, besonders des Auslandes (Consular-, Handelskammerberichte u. s. w.); klassisch für das von ihm Gewünschte sei das vortreffliche, nur leider zu selten — einmal im Monat — erscheinende Journal of the Society of Chemical Industry (London). Prof. Dr. Friedheim wird ersucht, die geäußerten Wünsche gegebenen Falls in Hamburg zur Sprache zu bringen.

Regierungsrath Dr. Rösing hält nun seinen Vortrag: „Über den Nachweis der Patentfähigkeit,“ der bereits ausführlich S. 442 d. Z. wiedergegeben ist. In der auf den Vortrag folgenden Aussprache bemerkt Dr. Th. Diehl, dass es sich wohl empfehlen möchte, das Vorprüfungsverfahren abzukürzen, ein Ziel, das der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands seit längerer Zeit erstrebe. Die Vorprüfung käme jetzt fast dem ersten Einspruchsverfahren gleich; dieses, insofern von weitaus höherer Bedeutung gegenüber der Vorprüfung, als bei ihm eigentlich erst die Verhandlungen mit Specialfachleuten beginnen, bildet heute eine beinahe vollkommene Wiederholung des Vorprüfungsverfahrens, bei welchem letzteren kein Kläger, also auch kein Richter sei, bei dem schliesslich doch dem Anmelder geglaubt werden müsse und im Vertrauen auf das erste Einspruchsverfahren auch ruhig geglaubt werden könnte. Regierungsrath Dr. Rösing hält das Vorprüfungsverfahren als für unser Patentwesen sehr wichtig; denn bei allen anderen als bei den die Chemie betreffenden Klassen 12, 22 und 54 seien die Einsprüche verschwindend gering, die Vorprüfung also durchaus wesentlich. Prof. Dr. Delbrück meint, dass dann vielleicht verschiedene Klassen hinsichtlich der Vorprüfung verschieden behandelt werden könnten. Prof. Dr. Friedheim theilt mit, dass innerhalb z. B. der keramischen Industrie Verbände gebildet worden sind, die für die Angehörigen des Verbandes Nichtigkeitsverfahren einleiten — eine Remedur für das Versäumen der Einleitung des ersten Einspruchsverfahrens.

Zu Punkt 3 „Kleinere Mittheilungen“ fragt Prof. Friedheim an, ob er aus der Versammlung Näheres über die Versuche betreffend Lösung von Acetylen in Aceton erfahren könne. Dr. Paul Wolff erwidert, dass er schon einige Zeit mit eingehenden Experimenten auf genanntem Gebiete beschäftigt sei und demnächst nähere Mittheilungen machen zu können hoffe.

Die Versammlung wird 10,30 Uhr, bei Einrechnung von Punkt 4 der Tagesordnung „Geselliges Beisammensein“ recht viel später geschlossen.

Zu der Sitzung vom 6. April (S. 294 d. Z.) ist noch folgender Vortrag nachzutragen:

### Über die Hydratisation der Salze und Mineralien.

Von Dr. B. Kosmann, Kgl. Bergmeister a. D.

M.H.! Es werden in diesem Jahre 10 Jahr, dass ich in der chemischen Section des deutschen Naturforschertages zu Wiesbaden meine Theorie über die Wasseraufnahme der Salze und Mineralien und über die chemische Constitution der wasserhaltigen Salze vor einem grösseren Kreise von Fachgenossen kundgab. Ohne Selbsttäuschung habe ich zu bekennen, dass leider meine Lehre sich nur allmählich und in beschränktem Maasse Eingang und Anerkennung verschafft hat. Um so mehr erachte ich als einen Vorzug, vor dieser Versammlung praktischer und beobachtender Chemiker die Grundzüge meiner Lehre auseinanderzusetzen.

Man darf dreist behaupten, dass in den letzten 40 Jahren auf keinem Gebiete der Chemie eine schwächere Pflege in der Forschung und der Entwicklung der Anschauungen stattgefunden hat, als dies hinsichtlich der Deutung der Constitution der wasserhaltigen Mineralien und der Rolle oder Stellung des ihnen eigenthümlichen Wassergehalts der Fall ist. In der geltenden Lehrmeinung haftet man noch immer an den Begriffen einer besonderen physikalischen Stellung des Wassergehalts in den chemischen Verbindungen, wie sie von Graham aufgestellt worden, indem man den Unterschied zwischen „basischem oder Constitutionswasser“ und sogen. „Krystallwasser“ macht.

Das „basische“ Wasser charakterisirt man dahin, dass nur dieses sich in chemischer Bindung mit dem Körper der chemischen Substanz befinde, also eigentlich chemisch gebunden sei, was sich dadurch zeige, dass mit der Austreibung des Wassers, welche meist nur bei höheren Temperaturen stattfindet, die Constitution der betreffenden Verbindung derartig verändert und aufgehoben werde, dass eine Wiederaufnahme von Wasser seitens des wasserfrei gemachten Körpers ausgeschlossen sei. Als Beispiele solchen basischen Wassergehalts werden u. a. der Dioptas,  $\text{H}_2\text{CuSiO}_4$ , oder die Turmaline angeführt.

Das „Krystallwasser“ dagegen unterliegt den Gesetzen der Verdampfung des Wassers, entweicht daher aus den wasserhaltigen Verbindungen bei Temperaturen, welche unter oder bei  $100^\circ$  oder wenig darüber liegen,

und kann, indem durch die Austreibung des Wassers die chemische Verbindung als solche nicht zerstört wird, bei erneuter Zuführung von Wasser auch in die Verbindung wieder aufgenommen werden.

Man ist aber bei diesen Definitionen der Eigenschaften des Wassergehalts nicht stehen geblieben, sondern man hat sich überzeugen müssen, dass es auch Salze, wie z. B. der Gyps, gibt, welche ihren Wassergehalt erst bei weit über  $100^\circ$  liegenden Temperaturen abgeben und dasselbe dennoch nach geschehener Calcinirung wieder aufnehmen; ebenso die Cemente. Dann aber gibt es auch Minerale, wie z. B. der Serpentin und mehrere Zeolithspecies, ferner das Bittersalz, welche einen Theil ihres Wassers bei einer niedrigeren, gleichwohl weit über  $100^\circ$  gelegenen Temperatur abgeben, während ein anderer Theil erst bei viel höheren Temperaturen entweicht. So schreibt Rammelsberg z. B. die Formel des Serpentin  $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ , um anzudeuten, dass ein Theil des Wassergehalts als basisches, der andere Theil desselben als Krystallwasser zu deuten sei, während in der That durch die Gestaltung der lediglich empirischen Formel über die moleculare Einfügung des Wassers in die chemische Verbindung kein Licht verbreitet wird.

Bei der Entwässerung des Bittersalzes aber — und so ähnlich auch bei einigen Zeolithen — begibt es sich, dass ein Theil des Wassers bei weniger als  $100^\circ$ , ein Theil bei  $100^\circ$ , das letzte Molecül aber erst bei viel höherer Temperatur ausgetrieben wird; dass aber bei dem Bittersalz trotzdem nach geschehener Calcinirung des wasserfreien Salzes eine Wasseraufnahme seitens desselben bei erneuter Zuführung von Wasser vor sich geht, während bei den Zeolithen solches nur für einen Theil des Wassers geschieht.

Es ergibt sich hieraus und liegt klar auf der Hand, dass die vorhandenen Definitionen und Erklärungen über das Verhalten des Wassers gegenüber der durch die Entwässerung bewirkten Beschaffenheit der anhydriischen Verbindungen nicht Stich halten, und ich behaupte nicht zu viel, dass die bisher geltende Lehre zu bedenklichen Inconsequenzen führt und sich daher zu einer Irrlehre gestaltet.

Vor Allem wird Jeder zugestehen, dass bei der Untersuchung der Constitution wasserhaltiger Verbindungen es nicht darauf ankommt, unter welchen Bedingungen und Erscheinungen das Wasser austritt, sondern unter welchen es in die chemischen Körper hineinkommt. Diese Bedingungen sind von einer Anzahl der angesehensten Forscher,

von denen vor Allen Jul. Thomsen, dann Berthelot, André, Al. Naumann zu nennen sind, festgelegt worden, und danach sind meine Ausführungen auch nicht als eine von mir erfundene und aufgestellte Theorie zu bezeichnen — das Verdienst können und wollen sie gar nicht für sich in Anspruch nehmen —, sondern sie sind lediglich eine Zusammenstellung der aus jenen Beobachtungen sich ergebenden Schlussfolgerungen.

Allerdings lassen sich die Vorgänge der Wasseraufnahme und die denselben zu Grunde liegenden Bedingungen, welche namentlich die chemische Bindung angehen, nicht verstehen ohne Zuhilfenahme der thermochemischen Grundsätze; und allein der Umstand, dass eine grosse Anzahl von Chemikern und Physikern zu dem Studium der Thermochemie oder, sagen wir, diesem Gebiete der rechnenden Chemie sich noch immer ablehnend verhalten, lässt die Zurückhaltung erklären, aus welcher heraus meine Lehren keinen allgemeineren Anklang und Eingang gefunden haben.

Die Lehrsätze über die Wasseraufnahme oder Hydratisation der chemischen Verbindungen lassen sich in Kurzem dahin zusammenfassen:

Die Wasseraufnahme ist eine Wirkung und steht im Gefolge der chemischen Energie der wasserfreien Verbindungen. Diese Energie findet ihren Ausdruck durch die Verbindungswärme, welche bei der Aufnahme von Wasser entwickelt wird, und mit ihr im Zusammenhange steht die Lösungswärme der entstandenen wasserhaltigen Verbindung. Die Wasseraufnahme selbst ist entweder ein Vorgang der Verbrennung unter Wasser, z. B. wenn ein Metall durch Säure in wässriger Lösung gelöst wird, oder ein Vorgang mehr oder weniger vorschreitender Lösung der wasserfreien Verbindung, zu welcher Wasseraufnahme namentlich die oxydischen Verbindungen befähigt erscheinen, welche dieserhalb, sofern sie hohe Verbindungswärmen besitzen, als caustische bezeichnet werden.

Eine jede Wasseraufnahme ist mit Wärmeentwicklung verbunden. Da aus den vorhandenen Beobachtungen hervorgeht, dass die Wasseraufnahme in der Art vor sich geht, dass das Wasser Molecül für Molecül, d. h. je ein Molecül nach dem anderen in die anhydrische Verbindung eintritt, so werden demgemäss mit dem Eintritt eines jeden Molecüls Wasser neue Wärmemengen entwickelt, und da nach dem Berthelot'schen Gesetz jede chemische Reaction in derjenigen Richtung verläuft, in welcher die grösste Wärmemenge entwickelt wird, so folgt daraus,

1. dass jede Wasseraufnahme so lange vor sich gehen wird, bis die freie chemische Energie des anhydrischen Körpers durch Abgabe seiner Wärmemengen verzehrt ist;

2. dass entsprechend der Wärmetönung des anhydrischen Körpers die Wasseraufnahme desselben mit Minuswärmen erst beendigt wird;

3. dass in der Reihenfolge der aufgenommenen Wassermolecüle jedes nachfolgende Molecül im Grade der chemischen Bindung dem vorausgehenden Molecül nach Maassgabe der bereits entwickelten Wärmemengen nachsteht.

Nach dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft ist nun zur Zerlegung einer Verbindung derselbe Aufwand an Energie erforderlich, wie sie bei der Synthese der Verbindung entwickelt worden ist. Daraus folgt, dass für die Zerlegung der Hydratverbindung, d. h. zur Austreibung des Wassers nur eine der Wärmetönung oder der Verbindungswärme der betreffenden Hydratisationsstufe äquivalente Wärmemenge notwendig ist, so dass also z. B. für die bei Minuswärmen entstandenen Hydrate zur Austreibung des Wassers schon die gewöhnliche Lufttemperatur oder die Nähe von wasserentziehenden Substanzen genügt, andere Molecüle von Wasser bei Temperaturen unter 100°, dann solche bei der Siedetemperatur des Wassers und darüber, schliesslich gewisse Molecüle Wasser erst bei höheren Temperaturen ausgetrieben werden. Ferner folgt daraus, einmal, dass die Zufuhr grösserer Wärmemengen für eine hydratische Verbindung eine so gewaltsame Erwärmung derselben bedeutet, dass der beschleunigte Austritt sich häufender Wassermolecüle zu einer Ansammlung flüssigen Wassers führt, in welchem der noch unversehrte Theil des hydratischen Salzes schmilzt, und zum anderen, dass der Siedepunkt des Wassers kein Kriterium der chemischen Bindung für das Hydratwasser abgibt und auch nicht abzugeben im Stande ist. Wenn also als Kennzeichen für den Gehalt einer Verbindung an „Krystallwasser“ angegeben wird, dass dieselbe beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser schmelze, so kann diese Erscheinung nicht als ein Characteristicum der betreffenden Verbindung, sondern höchstens als ein Merkmal der ungeschickten Behandlung seitens des Analytikers gelten.

Aus den hier vorgetragenen Bedingungen, welchen der Vorgang der Wasseraufnahme unterliegt, erhellt somit, dass ein Unterschied in der chemischen Bindung des von den chemischen Körpern aufgenommenen Wassers in dem Sinne einer principiiellen

Scheidung von basischem oder Constitutionswasser als chemisch gebundenem und von sogen. Krystallwasser als chemisch nicht gebundenem nicht besteht. Vielmehr ist jedes in einer chemischen Verbindung aufgenommene Wasser als in chemischer Bindung verharrend anzusehen, und gibt es daher für die allgemeine Bezeichnung des chemischen Zustands nur eine Art von Wasser in den wasserhaltigen Verbindungen, welche als zur physikalischen und chemischen Constitution gehörend, lediglich ein für alle Mal als Hydratwasser zu bezeichnen ist. Dagegen ist wohl festzuhalten, dass in den wasserhaltigen Verbindungen der Grad der chemischen Bindung für die einzelnen Wassermoleküle ein unterschiedlicher ist, aus welchem für die äusserliche Prüfung anscheinend eine Verschiedenheit in der chemischen Stellung des Wassergehalts hervorgeht.

Zur näheren Begründung meiner Ausführungen seien hier einige Beispiele angeführt.

Von den Hydroxyden des Kalium, Calcium, Magnesium, des Kupfers dürfte es feststehen, dass ihr Wassergehalt als basisches Wasser anzusehen ist. Nun sind für die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Hydrate der genannten Elemente folgende Werthe ermittelt worden:

	K	Ca	Mg	Cu
$R_2O, H_2O$	139 640	146 470	148 960	37 520 cal.

Zieht man hiervon die Werthe der Wärmetönung der Oxyde ab mit

$R_2, O$	97 100	130 930	145 860	37 160 cal.,
----------	--------	---------	---------	--------------

so erhält man die Verbindungswärme der Hydroxyde mit

$R_2(OH)_2$	42 540	15 540	3 100	360 cal.
-------------	--------	--------	-------	----------

Diese letzteren Ziffern besagen, dass das Hydroxyd des Kalium nur in der Verdampfung, das Calciumhydroxyd bei  $800^\circ$ , das Magnesiumhydroxyd bei  $600^\circ$ , das Kupferhydroxyd aber in heissem Wasser bei  $54^\circ$  zerlegbar ist. Also das basische Wasser des letzteren lässt sich bei einer weit unter der Siedetemperatur des Wassers gelegenen Temperatur austreiben. Wenn man die Hydroxyde des Calcium und Magnesium bei den angegebenen Temperaturen entwässert hat, so ist damit die Fähigkeit der caustischen Basen, Wasser wieder aufzunehmen, durchaus nicht zerstört, sondern es findet vielmehr die Aufnahme von Wasser mit grosser Begier, d. h. Energie statt. Mit diesem Vorgang stimmen aber die Definitionen über das Verhalten von Constitutionswasser durchaus nicht überein, womit das Irrige der bisherigen Theorien hinlänglich dargethan sein dürfte.

Sehen wir uns aber z. B. die Vorgänge der Wärmeentwicklung bei der Wasseraufnahme des Magnesiumsulfats an, so ergibt sich, dass für das

	Lösungswärme	Differenz
Anhydrid $Mg SO_4$	+ 20 280 c.	6980 c.
Hydrat $Mg SO_4, H_2 O$	+ 13 300	2250
-	2 $H_2 O$ + 11 050	3600
-	3 $H_2 O$ + 7 450	3210
-	4 $H_2 O$ + 4 240	2230
-	5 $H_2 O$ + 2 010	2100
-	6 $H_2 O$ — 100	3700
-	7 $H_2 O$ — 3 800	
		24080

beträgt, so dass die Unterschiedsziffern die für den Eintritt jedes betr. Moleküls Wassers entwickelten Wärmemengen bedeuten; mithin beträgt die gesammte bei der Hydratisation des Magnesiumsulfats entwickelte Wärmemenge 24 080 cal. Demgemäss ist auch behufs der Entwässerung des Hydrats die gleiche Wärmemenge aufzuwenden, zu deren Erzeugung eine an Rothglut grenzende Temperatur zu erzeugen ist. Das Product dieser Entwässerung ist das caustische Magnesiumsulfat, und nicht weil das ausgetriebene Wasser Krystallwasser gewesen, sondern in Folge der caustischen Beschaffenheit des anhydrischen Sulfats nimmt dieses wieder abermals Wasser auf und hydratisirt sich von neuem. Es ist also in dem Bittersalz auch nicht, wie Tschermak es annehmen zu müssen gemeint ist, basisches und Krystallwasser vorhanden, sondern das darin vorhandene Wasser erhält sein chemisches Verhalten im Einklang mit den bei der Wasseraufnahme entwickelten Wärmemengen.

Entnehmen wir aus den Ziffern der vorstehenden Beispiele, welches die Ursachen des Eintritts und der Fesselung des Wassergehalts der hydratischen Verbindungen sind, so wird weiterhin auch klargestellt, dass die verschiedene Höhe der Hydratisation der Salze analoger Zusammensetzung auch nur ein Ausfluss der verfügbaren chemischen Energie derselben ist. Wenn zwei Körper unter Wärmeentwicklung zu einer neuen Verbindung zusammentreten, so ist klar, dass, je grösser die Menge der bei dieser Verbindung freigewordenen Wärme ist, also eine je grössere Wärmemenge ausgetreten ist, desto geringer die der Verbindung verbliebene chemische Energie ist, und umgekehrt, je weniger Wärme ausgetreten, desto grösser die der Verbindung noch innewohnende Energie. Es ist dieses ein allgemeines Princip, welches auch für die Entstehung der Elemente Platz greift, wie sich aus dem periodischen System der Elemente bekundet.

Eine Vergleichung wasserhaltiger Sulfatsalze ergibt Folgendes:

	Verbindungs- wärme	Lösungswärme des Anhydrids	Lösungswärme des Hydrats
MgSO <sub>4</sub>	53220 c.	+ 20280 c.	— 3800 c. (7H <sub>2</sub> O)
Ca SO <sub>4</sub>	84200	+ 4740	— 300 (2H <sub>2</sub> O)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	124000	+ 480	— 18756 (10H <sub>2</sub> O).

Diese „Restenergie“ der Verbindungen, wie sie Hagemann in Kopenhagen benannt hat, steht also in directem Verhältniss zu deren Lösungswärme. Wenn hinsichtlich der Wasseraufnahmefähigkeit das Sulfat des starken Alkali die analogen Salze der alkalischen Erden übertrifft, so zeigt sich gleichzeitig, dass das Hydrat des Natriumsulfats leichter zersetzbar ist als diejenigen der beiden anderen Hydratsalze, wogegen das Magnesiumhydrosulfat zu seiner Zersetzung grössere Wärmemengen verlangt, d. h. erst bei höherer Temperatur zerlegt wird als der Gyps. Ich übergehe hier die Rechnungen, vermittels deren die Zersetzungstemperaturen dieser Hydrate zu ermitteln sind.

Diese Grundlagen einer Hydratisations-theorie führen aber auch zu praktischen Resultaten, wofür nur ein Beispiel. Da behufs Zerlegung gewisser Hydrate bei niederen Temperaturen auch schon die Temperaturerhöhungen von Wasser ausreichen, und mit der Entziehung von Wasser die Hydratsalze schwerer löslich werden, so ist es eine bekannte Erscheinung, dass in erhitztem oder kochendem Wasser die Löslichkeit ein und desselben Hydratsalzes abnimmt, d. h. in 100 Th. Wasser immer weniger Theile des Hydratsalzes in Lösung gehen. Ein bekanntes Beispiel liefert hierfür der Gyps. Ein noch glänzenderes Beispiel gewährt aber das Glaubersalz, das Natriumsulfat, und die Annahme der Bildung bestimmter Hydratisationsstufen gibt das Mittel an die Hand, die durch das Experiment gefundenen Zahlen ihrer Löslichkeit richtigzustellen. Nach den Handbüchern werden von Glaubersalz gelöst:

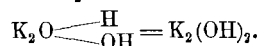
bei 33°	327 Th. (grösste Sättigung)
50	263
100	238

V. v. Richter bezeichnet dies als ein abweichendes Verhalten; es ist dieses aber mit nichten, sondern ein durchaus der Theorie entsprechendes, nur dass die Zahlen durch Rechnung eine Abänderung erleiden. Es lösen sich nämlich

bei 33°	322 Th.
50	268
100	232

und zwar entsprechen 322 Th. dem Moleculargewicht des Hydrats Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10H<sub>2</sub>O, 268 Th. dem Moleculargewicht des Salzes Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O, 232 Th. dem Moleculargewicht des Salzes Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O. Einen derartigen Nachweis hat bisher kein einziges Handbuch der theoretischen Chemie erbracht!

Es entsteht nun die Frage: In welcher Form tritt denn nun das Wasser in die feste Verbindung ein und gliedert ihr sich, dieselbe zum Hydrat umbildend, an? Es kann kein Zweifel darüber sein, dass das Wasser zunächst in der Form des Hydroxyls, OH, in feste Verbindung mit dem Hydrat übergeht. Durch die in Folge der Wärmeentwicklung bewirkte Wärmeerregung gerathen die Elemente der Verbindung H<sub>2</sub>O in die Stellung H—OH, aus welcher dieselben je nach der Energie des festen Körpers und der Werthigkeit desselben von demselben aufgenommen werden; bei der Hydratisation des Kaliums wird nur das positive Glied OH aufgenommen, während H frei wird:  $K + H_2O = KOH + H$ ; bei der Hydratisation von K<sub>2</sub>O entsteht die Verbindung



Bei fortschreitender Hydratisation gliedert der Wasserstoff dem basischen Theile sich an:  $K(OH) + H_2O = HK(OH)_2$  und so fort.

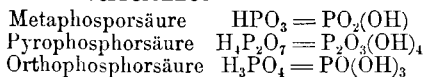
Ein ganz analoger Vorgang findet bei der Hydratisation der Haloidsalze statt:  $KCl + H_2O = KOH - HCl$ . Hieraus geht hervor, dass, wie Rey chler dies auch bestätigt hat, in dem chemisch erregten Wasser dessen Bestandtheile die Stellung von Ionen einnehmen. Ferner geht hieraus hervor, dass alle hydratischen Haloidsalze als Oxyhaloide anzusehen sind; es ist dies für die Erklärung der Entstehung der sogen. basischen Oxychloride und analoger Salze von Bedeutung.

Aber noch ein anderer Umstand verdient eine wesentliche Berücksichtigung. Unverkennbar ist die Aufnahme von Wasser, auch wenn dieselbe eine feste Verbindung liefert, als Vorgang einer theilweisen Lösung aufzufassen, und indem mit dem Eintritt eines jeden neuen Molecüls Wasser eine andere Gruppierung der Molecüle in dem jeweilig neu gebildeten Hydrat vor sich geht, so hat die Wasseraufnahme eine moleculare Umlagerung in der Constitution des ursprünglichen wasserfreien Körpers zur Folge. Schon wegen dieser molecularen Umlagerung ist es nicht anders denkbar, als dass das Hydratwasser unabweislich einen integrierenden Theil der chemischen Constitution des neugebildeten Hydrats ausmacht und nicht bloss als ein accessorischer Gemengtheil desselben angesehen werden kann.

Ein Beispiel derartiger molecularer Veränderungen bietet uns das Schwefelsäureanhydrid in seiner Verbindung mit 1, 2 und 3 Mol. Wasser, indem mit der Bildung des jeweiligen Hydrats der Siedepunkt desselben sich ändert. Wir haben

	Verbindungswärme	Siedepunkt
Schwefelsäuremonohydrat . $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2(\text{OH})_2$	21 320 c.	290°
Schwefelsäuredihydrat . . $\text{H}_4\text{SO}_5 = \text{SO}(\text{OH})_4$	31 470	205°
Schwefelsäuretrihydrat . . $\text{H}_6\text{SO}_6 = \text{S}(\text{OH})_6$	39 170	195°

Betrachten wir den Gang dieser Hydratisation, so muss es Wunder nehmen, dass nach den herrschenden Anschauungen man die verschiedenen Stufen der Phosphorsäure mit der Bildung der Orthophosphorsäure als abgeschlossen hinstellt. Als Bestand derselben wird verzeichnet



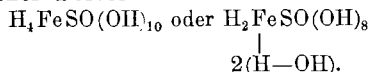
Ersichtlich ist aber mit dieser letzten Hydratisationsstufe die chemische Energie der Phosphorsäure für eine weitere Aufnahme von Wasser nicht erschöpft, und es gibt noch 4 basische Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_9 = \text{P}_2\text{O}_9(\text{OH})_8$  und 5 - - -  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{15} = \text{P}_3(\text{OH})_{15}$ ,

letztere die eigentliche Orthophosphorsäure.

Wenn wir nach diesen Betrachtungen an die Formelgebung für die wasserhaltigen Verbindungen herantreten, so müssen wir uns doch gestehen, dass die bisher und noch geltende Art der Formelschreibung, in welcher dem festen Salz die Anzahl der Wassermoleküle gleichsam als Suffixum angehängt wird, in keiner Richtung geeignet ist, von der Constitution der wasserhaltigen Verbindungen auch nur eine Andeutung zu geben. Wir können uns doch in keiner Weise der Schlussfolgerung anschliessen, dass aus der Verbindung zweier Hydrate, z. B.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ , — Verbindungen noch dazu, welche jede für sich ihren Wassergehalt mit grosser Energie gefesselt halten —, nunmehr eine Verbindung hervorgehe, in welcher der Wassergehalt nur eine nebensächliche Stellung habe. Man hat deshalb die Formel des Gypses nicht zu schreiben  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sondern  $\text{CaSO}_2(\text{OH})_4$ .

Will man in der sachgemässen Schreibweise der Formeln wasserhaltiger Verbindungen weiter gehen, so gilt es hier, zuvor einige dogmatische Zäune niederzureissen, um neueren Ansichten Raum zu schaffen. Welchen Gründen ist es zu verdanken, dass in den wasserhaltigen (und auch in den sogen. basischen) schwefelsauren Salzen immer nur die zweiwerthige oder monohydrische Schwefelsäure als vorhanden angenommen wird? Weshalb kennen wir oder lehren unsere Handbücher nur die Existenz von Salzen der Metasalpetersäure? Wie kommt es, dass — wie schon oben angedeutet — die Lehre von der Entwicklung der Phosphorsäuren stets bei Erreichung der dreibasischen Phosphorsäure Halt macht? Wir müssen doch zugeben, dass, wenn das Dihydrat und Trihydrat der Schwefelsäure für sich bestehen

kann, diese Säuren doch auch in ihren Salzen vorhanden sein können. Ein solches Salz des Schwefelsäuredihydrats ist z. B. der Kupfervitriol,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CuSO}(\text{OH})_8$ , und zu diesen Salzen gehören die sämtlichen Vitriole der Zink-Magnesiumgruppe, nur dass sie durch die höhere Wärmeerregung noch ein, meistens zwei Mol. Wasser mehr aufnehmen, so dass z. B. der Eisenvitriol sich schreibt anstatt  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in hydratischer Formel



Ganz analog verhält es sich auch mit den höheren Hydratstufen der Phosphorsäure. Wie soll man sich die Constitution eines Salzes wie z. B. des Struvits,  $\text{NH}_3\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , vorstellen? Dieser Körper ist nicht sowohl ein Salz der 3basischen Phosphorsäure, als vielmehr ein solches der 5basischen Phosphorsäure; nach dieser Auffassung greift durchaus zwanglos die Formel Platz:  $\text{H}_2\text{NH}_3\text{MgP}(\text{OH})_{10}$ , indem neben dem Phosphorsäurehydrat  $\text{P}(\text{OH})_3$  jeder der basischen Körper sich mit entsprechenden Hydroxylgruppen verbindet.

Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass meine Ausführungen wesentlich zur Klärung der Grundlagen, nach welchen der Eintritt und die Einfügung des den wasserhaltigen Verbindungen eigenen Wassers als chemischen Bestandtheils aufzufassen und zu beurtheilen ist, beigetragen haben. Der Unterschied zwischen Constitutions- und Krystallwasser darf aus der Wissenschaft jedenfalls gestrichen werden.

Sitzung am Dienstag, 6. Juli 1897, Abends 8 Uhr, im Hotel Janson, Mittelstr. 53/54 (nahe Friedrichstr.). Tagesordnung: 1. Bericht-erstattung über die Hauptversammlung in Hamburg. 2. Weitere geschäftliche Angelegenheiten. 3. Vortrag des Herrn Professor Dr. Zuntz: „Über den Geruch als chemisches Reagenz“. 4. Vortrag des Herrn Dr. A. Erlenbach: „Die Seide und ihre Behandlung vor dem Färben“. 5. Kleinere Mittheilungen. 6. Geselliges Beisammensein.

Nach Erledigung von Punkt 1 der Tagesordnung — Prof. Delbrück hebt den glänzenden Verlauf der Hamburger Hauptversammlung hervor und bedauert die so geringe Betheiligung von Seiten der Berliner Mitglieder — gelangt zur Besprechung der Antrag Dr. Franz Peters: „Ich beantrage die Wahl einer Commission von neun Mitgliedern, die im Hinblick auf das bevorstehende achttägige Erscheinen des Vereinsorgans die Wünsche für Umgestaltung und Erweiterung der Zeitschrift für angewandte Chemie sammeln

und durchzuarbeiten hat. Spätestens in der October-Sitzung hat die Commission dem Berliner Bezirksvereine bestimmte Vorschläge in gedachter Richtung zu machen. Nach deren Annahme sind diese dem Hauptvorstande und durch diesen den übrigen Bezirksvereinen durch Rundschreiben mitzuthellen. Charlottenburg, 10. Juni 1897. Dr. Franz Peters.“

Der Antrag wird angenommen. Folgende Herren werden in die Commission gewählt: Dr. Ephraim, Dr. Henriques, Dr. A. Lange, Dr. F. Peters, Prokurist M. Pöhn, Regierungsrath Dr. Rösing, Verlagsbuchhändler Springer, Prof. Dr. Wittelshöfer.

Dr. W. Heffter hat folgenden Antrag eingebracht: „Der Berliner Bezirksverein bittet den Hauptvorstand, dem Verleger und dem Herausgeber des Jahresberichtes über die Leistungen der chemischen Technologie, herausgegeben von Prof. Dr. F. Fischer, verlegt von Otto Wigand in Leipzig, eines Werkes, das so recht in den Rahmen des Vereins deutscher Chemiker, der früheren Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie passt, nachstehenden Vorschlag zu machen: Der Verleger möge auf Wunsch jedem Mitgliede des Vereins deutscher Chemiker das genannte Werk mit einem Rabatt wenn möglich von 25 Proc. des Ladenpreises überlassen. Zur Erlangung dieser Vergünstigung müsste das Buch unmittelbar von der Verlagsbuchhandlung bezogen werden; unter Umständen könnte der Bezug zu billigerem Preise auch durch Vermittelung der Bezirksvereine erfolgen, welche die Bestellungen der Mitglieder sammeln und dem Verleger übermitteln könnten. — Der Bezirksverein ist überzeugt, dass wohl 50 Proc. der Mitglieder hervorragendes Interesse für das Fischer'sche Werk, somit auch an dessen Preiserlässigung haben, dass die Vergünstigung sehr geeignet ist, dem Vereine neue Mitglieder

zuzuführen, dass schliesslich auch der Verleger durch den sicher zu erwartenden grösseren Absatz Gewinn haben würde. Berlin, 25. Juni 1897. Dr. Werner Heffter.“

Auf Wunsch von Dr. Henriques beschliesst die Versammlung, über den Antrag und seine Form nicht abzustimmen, den Bezirksvereinsvorstand aber zu beauftragen, dem Hauptvorstande eine Bitte im Sinne des Antrages Heffter zu unterbreiten.

Es folgt der Vortrag von Professor Dr. Zuntz: „Über den Geruch als chemisches Reagenz“, dem eine sehr lebhaft erörterung sich anschliesst, an der sich die Herren Ph. Kreiling, Prof. Delbrück, O. Fuhse, Prof. Saare, Dr. E. Haussmann, Dr. Henriques, Dr. Volz betheiligen.

Der Vortrag: „Die Seide und ihre Behandlung vor dem Färben“ wird mit Einverständnis von Dr. A. Erlenbach der stark vorgeschrittenen Zeit und der übergrossen Hitze wegen für heute von der Tagesordnung abgesetzt.

Es wird sogleich zu dem immer beliebter werdenden „geselligen Beisammensein“ übergegangen.

Statt der Sitzung am Dienstag, 3. August, fand Sonnabends, 7. August, Abends 8½ Uhr im Brandenburger Hause, Mohrenstr. 47, eine Kneipe statt, deren guter Besuch — es waren trotz der academischen Ferien und der Temperatur von einigen 30° dreiunddreissig Collegen erschienen — ebenso sehr erfreulich war, wie ihr vortrefflicher Verlauf unter Leitung von Dr. Paul Meyer.

Frau Dr. Haussmann, Fabrikbesitzer A. Driedger, Dr. A. Hand und den Dichtern der Hamburger Hauptversammlung sei an dieser Stelle nochmals für die Liebenswürdigkeit gedankt, mit der sie zur Bereicherung unseres Liederbuches beigetragen haben.

Dr. Werner Heffter.

### Zum Mitgliederverzeichniss.

Als Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker werden vorgeschlagen:

**Carl Büschel**, Fabrikbesitzer, Nikolai, Friedrichstr., O.-Schl. (durch Edm. Jensch). O.-S.

**S. Freundlich**, Apotheker, Kreuzburg, O.-Schl. (durch Edm. Jensch). O.-S.

**Herbart Georgy**, Chemiker, Zawadzki (durch Dr. Klieisen). O.-S.

**Ernst Kerl**, Stud. rer. nat., Jena, Jenergasse 14 (durch A. Tupalski).

**Dr. Albert Knoll**, Fabrikbesitzer, i. F.: Knoll & Cp., Ludwigshafen (durch Dr. P. W. Hofmann).

**Carl Millberg**, The West Indies Chemical Works, Spanish Törn, Jamaica (durch Prof. G. Lunge).

**G. Schnabel-Zenmer**, Fabrikbesitzer, Kabier, O.-Schl. (durch Edm. Jensch). O.-S.

**Karl Schorlemmer**, diplom. Chemiker der Actiengesellschaft für Kohlendestillation, Gelsenkirchen, Bahnhofstr. (durch A. Tupalski). R.-W.

**Dr. Josef Szuhay**, Chefchemiker der Hernathaler ung. Eisenindustrie Actiengesellschaft zu Krompach (durch M. Klein).

**Arthur Thieme**, Betriebsleiter der Dynamitfabrik Freiberg, Freiberg i. S. (durch A. Kette).

Verstorben:

Emil Louis Ferdinand Güssefeld in Hamburg ist am 25. August im 78. Lebensjahre entschlafen; er war der Gründer und Seniorchef der Firma O. E. Güssefeld.

### Der Vorstand.