

Verein deutscher Chemiker.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Bezirksverein Frankfurt a. M.

Monatsversammlung vom 21. October 1899. Vorsitzender: Dr. Cunze, Schriftführer: O. Wentzky.

Unser Bezirksverein eröffnete das Wintersemester mit einem Ausflug nach Rödelheim, wo das Kohlensäurewerk Wahle I besichtigt wurde.

Der Rendez-vous-Platz war der Bahnhof Rödelheim, wo sich Nachmittags 3 Uhr etwa 35 Collegen eingefunden hatten.

Das Kohlensäurewerk, welches etwa 10 Minuten vom Bahnhofe entfernt liegt, war bald erreicht. Nach einer kurzen Begrüssung durch die Leiter des Werkes, die Herren Saeger und Dr. Homeyer, wurde ein Rundgang durch die Fabrikräume angetreten, wobei von Herrn Dr. Homeyer die Fabrikationsmethode und die Einrichtung der Apparate u. s. w. eingehend erklärt wurden.

Das Kohlensäurewerk, im Jahre 1898 erbaut, ist Eigenthum der Gewerkschaft Wahle I und für eine Jahresproduction von 7—800 000 k Kohlensäure eingerichtet. Die Darstellung der Kohlensäure erfolgt nach dem Ozouf'schen Verfahren durch Verbrennen von Koks, die Entwicklungs- und Verflüssigungsanlagen sind von der Firma G. A. Schütz in Wurzen gebaut, functioniren nach den Erklärungen der Leiter des Werkes vorzüglich und liefern Kohlensäure von grosser Reinheit.

Der Besichtigung folgte ein von dem Werke gespendeter Trunk mit Imbiss und wurde hierbei die Verwendungsweise der flüssigen Kohlensäure praktisch gezeigt. Gegen $\frac{1}{2}$ Uhr wurde der Rückweg nach Frankfurt angetreten, wo sich die Theilnehmer des Ausfluges zu einem gemeinsamen Abendessen in der Rosenau versammelten. Hieran schloss sich dann die Vereinssitzung, welche gegen $8\frac{1}{4}$ Uhr von Herrn Dr. Cunze eröffnet wurde.

Es wurden zunächst einige geschäftliche Angelegenheiten erledigt, worauf Herr Professor H. Goldschmidt aus Heidelberg das Wort zu einem Vortrage ergriff:

„Über die Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit und ihre Verwendung in der organischen Chemie.“

Meine Herren! Der ehrenvollen Einladung Ihres Vorstandes, in Ihrer Mitte zu sprechen, komme ich mit grossem Vergnügen nach. Ich möchte als Thema meines Vortrages ein Capitel der neueren physikalischen Chemie wählen, das in weiteren Kreisen noch immer zu wenig beachtet wird und mir doch von grösstem Nutzen für die Chemie im Allgemeinen und die organische Chemie im Speciellen zu sein scheint, die Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit. Mit ihrer Hülfe kann man, wie ich Ihnen zu zeigen hoffe, Einblicke in die Beschaffenheit chemischer Systeme und in den Verlauf chemischer Pro-

cesse erhalten, wie sie häufig auf anderem Wege gar nicht zu erzielen wären. Ich möchte aber damit durchaus nicht gesagt haben, dass der physikalischen Chemie stets die Rolle der Geberin, der organischen stets die der Empfängerin zukäme. Im Gegentheil, durch die Fülle und Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die die organische Chemie bietet, verdankt ihr die physikalische Chemie unendlich viel, und es sei mir verstattet, die Ansicht auszusprechen, dass die Weiterentwicklung der heutigen physikalischen Chemie wohl hauptsächlich auf organischem Gebiete liegen dürfte.

Dass chemische Reactionen sehr verschiedenen schnell verlaufen, dass die Zeit dabei eine Rolle spielt, ist so lange bekannt, als es eine Chemie gibt. Die wissenschaftliche Festlegung des Begriffes der chemischen Geschwindigkeit hingegen ist noch nicht alt. Sie datirt vom Jahr 1850 und rührt von Wilhelmy her.

Dieser untersuchte die Spaltung des Rohrzuckers in Dextrose und Lävulose, die er in wässriger Lösung unter dem Einfluss von Säuren erleidet, ein Vorgang, der eine endliche Zeit zu seiner Vollendung bedarf und durch die Änderung, die das Drehungsvermögen der Lösung hierbei erleidet, in seinem Fortschreiten gemessen werden kann. Den Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit fasste er ganz analog der Geschwindigkeit der Bewegung. Diese ist bekanntlich bei der gleichförmigen Bewegung gegeben durch den in der Zeiteinheit zurückgelegten Weg, was durch die Formel $v = \frac{s}{t}$ ausgedrückt wird, worin v die Geschwindigkeit, s den Weg und t die Zeit bedeutet. Bei einer ungleichförmigen Bewegung, bei der die Geschwindigkeit sich in jedem Augenblick ändert, kann man nur die in unendlich kleinen Zeiten dt zurückgelegten unendlich kleinen Wege ds zu einander in Beziehung setzen und kommt so zu dem Ausdruck für die Geschwindigkeit $v = \frac{ds}{dt}$. Bei der chemischen Geschwindigkeit handelt es sich um Qualitätsänderungen, aus einem Körper entsteht ein anderer, man hat demnach die in der Zeiteinheit umgewandelte Menge des reagirenden Stoffes als die Reaktionsgeschwindigkeit anzusehen für den Fall, dass die Umsetzung so verläuft, dass in allen Zeitintervallen gleich viel umgesetzt wird. Wenn dies aber nicht statthat, so wird auch hier

nur die in unendlich kleinen Zeitintervallen umgewandelte unendlich kleine Concentrationsänderung des sich umwandelnden Körpers betrachtet werden können, man kommt zu dem Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit $v = \frac{dC}{dt}$. Wilhelmy fand nun, dass bei der Zuckerinversion durchaus nicht in gleichen Zeiträumen gleich viel Zucker invertirt wurde. Vielmehr zeigte es sich, dass die Umwandlung um so langsamer verlief, je mehr von dem Zucker invertirt war, je kleiner seine Concentration in der Lösung geworden war. Die Inversionsgeschwindigkeit stand also in einer gewissen Abhängigkeit zu der Concentration der Zuckerlösung. Diese Beziehung zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Zuckerconcentration drückte Wilhelmy in der Weise aus, dass er die Annahme machte: Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist proportional der jeweiligen vorhandenen Concentration des Rohrzuckers, oder allgemein, die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der jeweiligen vorhandenen Concentration des sich umsetzenden Körpers. Die mathematische Formulirung für diesen Satz lautet: $\frac{dC}{dt} = v = k \times C$, worin k eine Proportionalitätsconstante ist, die man als die Geschwindigkeitsconstante bezeichnet. Diese einfache Hypothese hat durch den Versuch vollständige Bestätigung gefunden. Sie ist die Grundlage der Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit geworden.

Wenn man praktisch den zeitlichen Verlauf eines chemischen Processes misst, so kann man natürlich die Gleichung nicht in der obigen Form benutzen, denn man kann nicht unendlich kleine Concentrationsänderungen in unendlich kleinen Zeiten bestimmen. In einem solchen Fall muss man durch Integration der Geschwindigkeitsgleichung die Beziehung zwischen endlichen Zeiten und der in ihnen verlaufenden endlichen Concentrationsänderungen aufsuchen. Ich will nur in diesem einen Fall die integrierte Gleichung erwähnen, um zu zeigen, wie man praktisch bei Geschwindigkeitsmessungen vorgeht. Die oben erwähnte Gleichung $v = k \times C$ gibt durch Integration den Ausdruck $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}$. C_0 ist die anfängliche Concentration, die bekannt ist. C_t ist die Concentration nach Ablauf von t Zeiteinheiten. C_t wird durch irgend eine analytische Methode bestimmt, im Fall der Zuckerinversion auf optischem Wege, bei anderen Beispielen wieder durch Titration oder auch gasvolumetrisch. Zwischen jedem t und dem zugehörigen C_t muss die Beziehung bestehen, dass sie, in die Gleichung

eingesetzt, stets ein und denselben Werth für k ergeben.

Die von Wilhelmy entwickelte Gleichung ist in allen Fällen anwendbar, bei denen es sich um die Umsetzung und Concentrationsänderung einer einzigen Molecülgattung handelt. Bei der Inversion des Rohrzuckers wird die Concentration des Rohrzuckers allein merklich verändert. Zwar wirkt auch das Wasser ein, da es aber als Lösungsmittel, also in grossem Überschuss vorhanden ist, wird seine Menge nicht merklich verändert. Die anwesende Säure ändert ihre Concentration überhaupt nicht.

Ein ähnliches Beispiel, für das dieselbe Gleichung anwendbar ist, bietet die Verseifung der Ester in wässriger Lösung bei Gegenwart starker Säuren, z. B. Salzsäure. Auch die Umwandlung des Diazoamidobenzols in Anilinolösung bei Gegenwart eines Anilinsalzes, wobei das isomere Amidoazobenzol entsteht, gehört hierher. In diesem Fall ändert nur das Diazoamidobenzol seine Concentration, sowohl das als Lösungsmittel dienende Anilin, als auch das salzsaure Anilin bleiben in ihrer ursprünglichen Menge erhalten. Man nennt derartige Reactionen monomoleculare oder Reactionen erster Ordnung.

Die Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit hat später durch Guldberg und Waage, Ostwald und Van't Hoff weiteren Ausbau erfahren. Man hat den zeitlichen Verlauf solcher Reactionen untersucht, bei denen mehr als eine Molecülgattung ihre Concentration ändert. Lässt man z. B. Äthylacetat mit verdünnter Kalilauge reagiren, so verringert sich die Concentration des Äthylacetats und des Kalis, indem dafür Kaliumacetat und Alkohol auftritt. Zwei Verbindungen ändern ihre Concentration, und man nennt daher derartige Reactionen bimoleculare oder Reactionen zweiter Ordnung. Auch hier ist das Gesetz von Wilhelmy zu Grunde zu legen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier aber sowohl der Concentration des Essigäthers, wie auch der des Kalis proportional. Die Geschwindigkeitsgleichung erhält daher, wenn C_1 die jeweilige Concentration des Esters, C_2 die des Kalis bedeutet, die Form

$$v = C_1 \times C_2 \times k,$$

d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist in jedem Zeittheilchen dem Product der jeweiligen vorhandenen Concentrationen der reagirenden Molecülgattungen proportional. Hat man äquivalente Mengen Ester und Basis genommen, so sind die Concentrationen C_1 und C_2 stets gleich gross, und die Gleichung hat die Form $v = C^2 \times k$.

Ganz analog sind die Geschwindigkeitsgleichungen für solche Reactionen, bei denen noch mehr Stoffe mit einander in Reaction treten. Allgemein lässt sich, wenn n Stoffe mit einander reagiren, für die Geschwindigkeit die Gleichung aufstellen

$$v = k \times C_1 \times C_2 \times C_3 \times \dots \times C_n.$$

Die Geschwindigkeit ist proportional dem Product der jeweiligen Concentrationen sämmtlicher reagirender Stoffe.

Dieser Satz ist für alle Reactionen gültig, vorausgesetzt, dass sie nur in einem Sinne verlaufen, und dass sie vollständig zu Ende gehen. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so treten Complicationen auf, auf welche hier einzugehen zu weit führen würde.

Was nun den Proportionalitätsfactor k , die Geschwindigkeitsconstante, anbelangt, so bedeutet diese die Geschwindigkeit in dem Augenblick, wenn die Concentration der reagirenden Stoffe gleich 1 ist. Wenn wir z. B. sagen, die Geschwindigkeitsconstante der Äthylacetatverseifung durch 1 norm. Salzsäure sei bei 25° 0,0074, so bedeutet dies, dass, wenn wir durch irgend eine Vorrichtung dafür sorgen, dass während der Zeiteinheit, einer Minute, stets ein Grammmolekül Ester in der Lösung vorhanden sei, 0,0074 Grammmoleküle in dieser Zeit verseift werden. Die Geschwindigkeitsconstante ist unabhängig von der Concentration der reagirenden Stoffe, hingegen in hohem Grade abhängig von der Temperatur, bei welcher die Reaction verläuft. Bei jeder Geschwindigkeitsconstante muss daher die Temperatur angegeben sein, auf welche sie sich bezieht, und bei Geschwindigkeitsmessungen muss die Versuchstemperatur genau constant gehalten werden. Die Änderungen der Geschwindigkeit mit der Temperatur sind meist sehr bedeutend. 10° Temperaturunterschied verdoppeln, ja vervierfachen mitunter die Constante. Die Geschwindigkeitsconstante ist für ein reagirendes System chemischer Stoffe genau so charakteristisch, wie der Schmelzpunkt oder Siedepunkt für das einzelne chemische Individuum.

Doch nun wollen wir zu der Anwendung der Geschwindigkeitslehre übergehen. Wir knüpfen an das von Wilhelmy studirte Beispiel der Zuckerinversion an. Der Rohrzucker wird bei Gegenwart einer Säure, z. B. von Salzsäure, vom Wasser angegriffen und in Dextrose und Lävulose verwandelt. Wäre der Zuckerlösung keine Säure zugesetzt worden, so würden wir erst nach äusserst langer Zeit eine Veränderung des Zuckers wahrnehmen. Die Salzsäure aber bewirkt durch ihre blosse Anwesenheit den Ablauf

der Reaction in einer endlichen Zeit. Derartige Wirkungen bezeichnet man als katalytische. Die Salzsäure ist in unserm Falle der Katalysator oder Beschleuniger. Eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung steht noch aus. Das Wunderbare an der Wirkung der Katalysatoren ist, dass man mit ihrer Hülfe Vergrösserungen, und zwar sehr bedeutende Vergrösserungen der Geschwindigkeit erzielen kann ohne einen entsprechend grösseren Energieverlust, also ohne Kosten. Wenn derselbe Bahnzug dieselbe Strecke einmal mit Lastzugs-, das andere Mal mit Schnellzugsgeschwindigkeit zurücklegt, so wird der Kohlenverbrauch im zweiten Fall ein grösserer sein als im ersten. Bei der Zuckerinversion hingegen erzielen wir durch Zusatz schon einer kleinen Menge Salzsäure eine riesige Beschleunigung der Reactionsgeschwindigkeit und finden nach Beendigung der Umsetzung die Salzsäure unverändert wieder. Man könnte die Katalysatoren mit Schmiermitteln vergleichen, allerdings mit Schmiermitteln von ganz enormer Wirksamkeit.

Der Einfluss der Concentration der Salzsäure auf die Geschwindigkeit des Inversionsvorgangs ist, wenigstens soweit es sich um verdünnte Lösungen handelt, genau festgestellt. Die Geschwindigkeitsconstante ist proportional der Concentration der Salzsäure. So wurde z. B. bei einer Temperatur von 13° bei Anwendung von 0,005 norm. Salzsäure die Geschwindigkeitsconstante zu 0,000925 gefunden, bei Anwendung von 0,1 norm. Säure zu 0,0195, also entsprechend der zwanzigfachen Säureconcentration zwanzigmal so gross. Das Verhältniss aber, in dem die Concentration der Säure und des Zuckers zu einander stehen, ist für die Geschwindigkeit der Inversion ohne Belang, nur die Concentration der Säure ist, wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt, für die Geschwindigkeit maassgebend.

Genau dieselben Wirkungen eines Säurezusatzes beobachten wir bei der Verseifung der Ester in wässriger Lösung. Während z. B. Äthylacetat von Wasser allein nur äusserst langsam angegriffen wird, geht die Verseifung rasch vor sich, wenn auch nur eine kleine Menge Salzsäure vorhanden ist. Auch hier hat sich die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Säureconcentration herausgestellt.

Ein anderes Beispiel von technischer Wichtigkeit bietet die bekannte Darstellungsmethode von Estern organischer Säuren, die darin besteht, dass man in eine Lösung der betreffenden Säure in einem Alkohol Salzsäuregas einleitet. Würde man die Salz-

säure weglassen, so würde die Esterbildung in den meisten Fällen sehr lange Zeit, viele Jahre, zu ihrer Vollendung brauchen. Die Salzsäure bewirkt, dass die Esterificirung in wenigen Stunden vollendet wird. Auch hier hat es sich gezeigt, dass die Esterificirungsgeschwindigkeit der Concentration der Salzsäure proportional ist.

Die Umwandlung des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol, die in Anilinlösung bei Anwesenheit von salzsaurem Anilin vor sich geht, gehört gleichfalls zu den durch Katalyse beschleunigten Vorgängen. Hier ist die in Form des Anilinsalzes zugesetzte Salzsäure der Katalysator. Die Geschwindigkeit ist proportional der Menge des zugefügten Anilinsalzes.

Sie sehen aus diesen Beispielen, denen noch zahlreiche andere angereicht werden könnten, wie durch das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit sehr verschiedenartige Reactionen unter einheitlichem Gesichtspunkt zusammengefasst werden können. Zugleich wird aber auch ersichtlich, dass uns dieses Studium die Mittel in die Hand gibt, die Reactionen gerade mit der Geschwindigkeit verlaufen zu lassen, die uns in jedem Falle als die geeignetste erscheint.

Wir haben bis jetzt die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Salzsäure betrachtet. Was für Erscheinungen werden auftreten, wenn wir die Salzsäure durch eine andere Säure ersetzen? Wir wollen wieder zunächst bei der Zuckerinversion bleiben. Lassen wir diese statt durch Salzsäure durch eine andere starke Säure, wie z. B. Bromwasserstoff- oder Salpetersäure vor sich gehen, so zeigt es sich, dass bei gleicher Concentration der Säuren die Geschwindigkeitsconstante dieselbe bleibt. Sobald wir aber zu organischen Säuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure oder deren Chlorsubstitutionsproducte übergehen, so treten andere Verhältnisse auf.

Die Geschwindigkeitsconstanten fallen, trotzdem dass die Säuren alle in derselben Concentration zur Anwendung kamen, durchaus verschieden aus, wie aus der zweiten Colonne der folgenden Tabelle ersichtlich ist. In dieser ist die Inversionsgeschwindigkeit der Salzsäure gleich 100 gesetzt, worauf die übrigen Werthe bezogen sind.

Säure	Inversionsgeschwindigkeit	Leitfähigkeit
Salzsäure	100	100
Ameisensäure	1,5	1,5
Essigsäure	0,4	0,42
Monochloressigsäure	4,8	4,9
Dichloressigsäure	27,1	25,3
Trichloressigsäure	75,4	62,3

Diese verschiedenartige Wirkungsweise äquivalenter Mengen der Säuren steht nun

in einer merkwürdigen Beziehung zu der elektrischen Leitfähigkeit derselben Säurelösungen. Setzt man nämlich die Leitfähigkeit der Salzsäure gleich 100 und bezieht darauf die Leitfähigkeiten der übrigen Säuren, so erhält man, wie ein Blick auf die dritte Colonne der obigen Tabelle zeigt, beinahe dieselben Verhältnisszahlen, wie die der Inversionsgeschwindigkeiten. Was also die Electricität gut leitet, invertirt schnell, was sie schlecht leitet, invertirt langsam. Nun ist die Leitfähigkeit einer Lösung in erster Linie, wenn auch nicht ausschliesslich, abhängig von dem Grade der elektolytischen Dissociation des gelösten Körpers. Bekanntlich nimmt die neuere physikalische Chemie, gestützt auf zwingende Gründe, an, dass die Elektrolyten in ihren Lösungen in Ionen gespalten sind. Die Salzsäure z. B. ist in wässriger Lösung in negativ geladene Chlorionen Cl^- und positiv geladene Wasserstoffionen H^+ zerfallen, und zwar nahezu vollständig. Die Essigsäure zerfällt beim Lösen in Wasser in negativ geladene Ionen $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ und in positiv geladene Wasserstoffionen H^+ , aber hier ist der Zerfall nur ein partieller und um so kleiner, je concentrirter die Lösung ist. Das Gemeinsame in allen Säurelösungen ist, wie aus diesen zwei Beispielen hervorgeht, das Vorhandensein von Wasserstoffionen, die aber in den Lösungen der verschiedenen Säuren, auch wenn diese von gleicher Normalität sind, in ungleichen Concentrationen vorkommen. Je besser eine Säure leitet, desto stärker ist sie dissociirt, und um so mehr Wasserstoffionen enthält die Lösung. Da nun Leitfähigkeit und Inversionsgeschwindigkeit einer Säure Hand in Hand gehen, so ist man zu der Annahme berechtigt, dass die die Reaction beschleunigende Wirkung einer Säure, eben die katalytische Wirkung, von der Concentration der Wasserstoffionen in der Lösung abhängig ist. Wir haben demnach in der Messung der Inversionsgeschwindigkeit ein Mittel, den Dissociationsgrad einer Säure festzustellen. Finden wir z. B., dass eine Säure in einer bestimmten Lösung nur halb so schnell invertirt, wie eine gleich starke Salzsäurelösung, so wissen wir, dass die angewandte Säure nur zur Hälfte dissociirt ist. Genau dieselbe Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dissociationsgrad der als Katalysator angewandten Säure findet sich bei anderen, in wässriger Lösung sich abspielenden Processen, wie z. B. bei der Verseifung von Estern durch Säuren. Versuche über die Verseifung des Methylacetats durch verschiedene Säuren er-

gaben fast dieselben Verhältnisszahlen für die Geschwindigkeitsconstanten, wie sie nach dem Verhältniss der Leitfähigkeiten zu erwarten waren.

Wir können aber auch in anderen als wässerigen Lösungen, z. B. in Anilinlösungen wahrnehmen, dass verschiedene Säuren bei chemischen Umsetzungen verschieden stark beschleunigen und erhalten so ein Maass für die Stärke der Säuren in diesem Lösungsmittel, das wir, da hier die Messung der Leitfähigkeit versagt, auf anderem Weg gar nicht erlangen könnten. Es sei hier bemerkt, dass es sich herausgestellt hat, dass die Reihenfolge der Stärke der Säuren in Anilinlösungen ungefähr dieselbe ist, wie in wässeriger Lösung.

Die Geschwindigkeitsmessung vermag aber nicht allein über den Zustand eines einzigen Körpers, wie über den Grad der elektrolytischen Dissociation Aufschluss zu geben, sie kann auch complicirtere Verhältnisse aufklären. Wenn ein Salz einer starken Säure mit einer schwachen Base in Wasser gelöst ist, so erleidet es eine partielle Zersetzung in freie Säure und freie Basis, die sich durch die saure Reaction der Lösung zu erkennen gibt. Hier sei an die Salze des Anilins erinnert, die in wässeriger Lösung sauer reagieren und zu einem, wenn auch kleinen, Theil dabei in Säure und Anilin zerfallen sind. Der Grad dieser hydrolytischen Spaltung, wie man diese durch Wasser hervorgerufene Zersetzung nennt, lässt sich auf rein chemischem Wege, etwa durch Titration, nicht bestimmen. Würde man die Lösung eines Anilinsalzes mit Alkali titrieren, so erfolgte der Farbenumschlag des Indicators erst, wenn die der gesammten im Salz enthaltenen Säure äquivalente Menge Alkali zugesetzt wäre. Da führt nun die Geschwindigkeitsmessung zum Ziel. Man lässt einen durch Säurekatalyse verlaufenden Process, wie etwa die Zuckerinversion oder die Esterverseifung einmal durch die Lösung des betreffenden Salzes, dann durch die Lösung der im Salz enthaltenen Säure bei äquimolecularer Concentration vor sich gehen. Das Verhältniss der Geschwindigkeitsconstanten gibt, da diese Constanten proportional der in der Lösung befindlichen Menge freier Säure sind, an, wie viel von dem Salz die hydrolytische Spaltung erlitten hat. So wurde z. B. eine Lösung, die im Liter ein Grammmolecül Harnstoff und ein Grammmolecül Salzsäure enthielt, zur Verseifung von Methylacetat verwendet. Die Geschwindigkeitsconstante war 0,00184. Als Methylacetat in einer Lösung, die im Liter ein Grammmolecül Salzsäure ohne Harnstoff ent-

hielt, verseift wurde, ergab sich die Constante 0,00315. In der harnstoffhaltigen Lösung geht die Verseifung langsamer vor sich, sie kann also nicht alle Salzsäure als freie Säure enthalten. Wir finden die Concentration derselben, wenn wir den Quotienten der beiden Constanten $\frac{0,00184}{0,00315}$ bilden. Wir

erhalten so abgerundet den Werth 0,6, das heisst, von dem in der harnstoffhaltigen Lösung enthaltenen Grammmolecül Salzsäure sind 0,6 in freiem Zustand, 0,4 gebunden an Harnstoff enthalten. Der salzsaure Harnstoff ist demnach in einer normalen Lösung zu 60 Proc. hydrolytisch gespalten. In ähnlicher Weise wurde die Hydrolyse der Salze der Anilinreihe gemessen. Es zeigte sich z. B., dass die $\frac{1}{30}$ normalen Lösungen von salzsaurem Anilin, p-Toluidin und o-Toluidin bei 60° zu $4\frac{1}{2}$, 3 und $5\frac{1}{2}$ Proc. in freie Säure und freie Base gespalten sind.

Bei Salzen, die sich aus einer starken Base und einer schwachen Säure zusammensetzen, tritt beim Auflösen in Wasser gleichfalls eine hydrolytische Spaltung in freie Säure und freie Base auf, die sich durch die alkalische Reaction der Lösung zu erkennen gibt. Ein Beispiel hierfür ist das Phenolkalium. Auch in derartigen Fällen bietet die Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit die Mittel, den Grad der Spaltung festzustellen. Das in der Lösung enthaltene Alkali vermag Ester, z. B. Essigäther, zu verseifen, das unzersetzte Salz kann das nicht. Wenn man die Geschwindigkeit kennt, mit der eine Kalilösung von bekanntem Gehalt den Ester verseift, so kann man aus der Geschwindigkeit, mit der Phenolkalium die Verseifung bewirkt, die Menge des freien Kalis in der Phenolkaliumlösung bestimmen. Die Verhältnisse liegen in diesem Fall allerdings complicirter, als bei dem oben angeführten Beispiel der Hydrolyse eines salzsauren Salzes. Man hat durch derartige Versuche z. B. nachgewiesen, dass bei 25° Phenolkalium in $\frac{1}{10}$ -Normallösung zu 3 Proc. in freies Phenol und Kali gespalten ist; Cyankalium ist unter denselben Umständen zu 1 Proc. hydrolytisch, essigsaures Natron hingegen nur zu 0,008 Proc. Derartige Bestimmungen des Grades der hydrolytischen Spaltung bieten auch ein werthvolles Hilfsmittel, die Stärke schwacher Säuren oder schwacher Basen zu bestimmen. Man kann im Allgemeinen sagen: Je stärker die Hydrolyse, desto schwächer ist die in dem hydrolytischen Salz vorhandene schwache Säure oder schwache Basis. Man kann z. B. aus den oben gegebenen Zahlen schliessen, dass Anilin schwächer als p-Toluidin, hingegen stärker als o-Toluidin ist. Phenol

ist eine schwärrere Säure als Cyanwasserstoff, dieser ist wieder viel schwächer als Essigsäure.

Was über die Hydrolyse mancher Salze gesagt wurde, zeigt, dass die Lösungen derartiger Stoffe durchaus nicht einheitlicher Natur sind, sondern ausser der unveränderten Substanz auch ihre Spaltstücke, freie Säure und freie Base, enthalten. Wenn nun eine derartige Lösung mit anderen Stoffen in Reaction tritt, so drängt sich die Frage auf, welcher von den darin enthaltenen Antheilen die Umsetzung bewirkt, der zersetzte oder der unzersetzte. Auch bei derartigen complicirten Fällen vermochte die Lehre von der Reactions-geschwindigkeit Aufklärung zu schaffen. Als Beispiel möchte ich eine technisch wichtige Reaction, die Bildung der Azofarbstoffe, wählen. Betrachten wir einmal die Bildung von Methylorange aus Diazobenzolsulfosäure und salzsaurem Dimethylanilin. Das salzsaure Dimethylanilin zeigt, wie alle Salze von Anilinbasen, die hydrolytische Spaltung, wenn auch nur in geringem Grade. Wenn das unzersetzte Dimethylanilinsalz, die Hauptmenge, die Umsetzung mit der Diazobenzolsulfosäure erleidet, so wird die Geschwindigkeitsgleichung die Form haben müssen:

$$v = C_{\text{Sulfosäure}} \times C_{\text{Salz}} \times k,$$

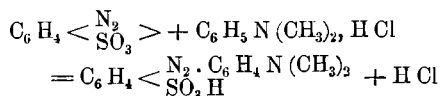
sie wird also genau die Form haben, wie die Gleichung für die Esterverseifung durch Alkalien. Die Prüfung dieser Voraussetzung durch den Versuch hat aber ergeben, dass sie nicht richtig sein kann, denn keine der Folgerungen, die sich aus obiger Gleichung ableiten lassen, trifft zu. Daher muss die zweite Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass nämlich das durch die Hydrolyse entstandene freie Dimethylanilin der Bestandtheil ist, der sich mit der Diazobenzolsulfosäure zum Farbstoff vereinigt. Die Menge des freien Dimethylanilins, die in jedem Augenblick in der reagirenden Mischung enthalten ist, möge ξ heissen. Dann hat die Geschwindigkeitsgleichung die Form

$$v = C_{\text{Sulfosäure}} \times \xi \times k.$$

Nun lässt sich aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten, dass ξ direct proportional der jeweiligen vorhandenen Menge des salzsauren Dimethylanilins, umgekehrt proportional der jeweiligen vorhandenen Menge der freien Salzsäure ist, also

$$\xi = \frac{\text{salzsaures Dimethylanilin}}{\text{freie Salzsäure}} \times \text{Constante.}$$

Die Menge des salzsauren Salzes wird im Verlauf der Reaction immer kleiner, da es in Farbstoff übergeht, die Menge der Salzsäure wächst immer mehr an, da ja die Farbstoffbildung unter Bildung von freier Salzsäure erfolgt, wie aus der Gleichung



ersichtlich ist. ξ wird also, je weiter die Reaction vorschreitet, immer kleiner werden, daher wird auch die Farbstoffbildung gegen Ende der Reaction sehr verlangsamt, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt. Überhaupt hat sich die zuletzt aufgestellte Geschwindigkeitsgleichung durchaus bestätigen lassen. Man kann die Concentrationsverhältnisse der Diazobenzolsulfosäure und des Dimethylanilinsalzes beliebig variiren, stets wird ein und derselbe Werth für k , die Geschwindigkeitsconstante, erhalten. Dies ist aber das sicherste Kriterium für die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen. Wie aus dem Obigen hervorgeht, wird die Menge des freien Dimethylanilins, ξ , um so kleiner, je mehr Salzsäure im Lauf der Umsetzung entstanden ist, und da die Reactions-geschwindigkeit ξ proportional ist, so wird auch diese mit wachsendem Säuregehalt immer kleiner werden müssen. Wenn man nun von vornherein einen Überschuss an freier Salzsäure der Mischung zusetzt, so wird ξ schon dadurch verkleinert, und die Umsetzung wird von Anbeginn langsamer verlaufen müssen. Dies hat sich auch wirklich bestätigt, und es ist sogar gelungen, die Verlangsamung durch einen bestimmten Säureüberschuss vor auszuberechnen. Wendet man äquivalente Mengen von Diazobenzolsulfosäure und Dimethylanilinsalz an, so sind bei einer Temperatur von 20° 58 Minuten nöthig, um 50 Proc. der möglichen Farbstoffmenge zu bilden, und zwar ist es ganz gleichgültig, in welcher Concentration die Componenten zur Verwendung kommen. Nebenbei bemerkt, ist diese Unabhängigkeit von der Concentration auch eine von dem Experiment bestätigte Folgerung aus der obigen Geschwindigkeitsgleichung. Ist aber auf ein Molecül salzsaures Dimethylanilin ein Molecül überschüssiger Salzsäure zuge-setzt, so ist die Farbstoffbildung erst nach 248 Minuten zur Hälfte vor sich gegangen. Durch Rechnung findet man 246 Minuten als die dafür nöthige Zeit. Wie man sieht, werden also die Schlüsse, die man aus der Geschwindigkeitsgleichung ziehen kann, durch dies Experiment verificirt, und die Annahme, dass der hydrolysirte Antheil des Dimethylanilins das Wirksame bei der Farbstoffbildung sei, findet volle Bestätigung. Gleichzeitig wird ersichtlich, wie man durch Wahl eines geeigneten Säureüberschusses im Stande ist, die Reactions-geschwindigkeit in genau voraus-berechenbarer Weise so zu mässigen, wie man es gerade wünscht.

Man kann aber die Farbstoffbildung auch beschleunigen. Dabei kommt es darauf an, die Menge der in der Lösung enthaltenen freien Base, eben das ξ , zu vergrössern. Diese Erhöhung der Hydrolyse wird dadurch bewirkt, dass man an Stelle des salzsauren Salzes das Salz der Base mit einer schwächeren Säure anwendet, also an Stelle von Mineralsäuren organische Säuren wählt. Auf die recht verwickelten Verhältnisse, die die Hydrolyse bei Anwendung schwacher Säuren bietet, kann hier nicht eingegangen werden. Es sei nur bemerkt, dass sich eine Beziehung zwischen der bei Anwendung von Salzsäure erzielten Geschwindigkeitsconstante K_{HCl} , der Geschwindigkeitsconstante K_S bei Anwendung einer schwachen organischen Säure und der sogenannten Affinitätsgrösse dieser letzteren, K' , ergeben hat. Diese Affinitätsgrösse ist eine Zahl, die für die Stärke jeder Säure charakteristisch ist und gestattet, den Grad der elektrolytischen Dissociation der Säure in positiv geladene Wasserstoffionen und negativ geladene Säureionen in ihrer Abhängigkeit von der jeweiligen Verdünnung der Säure auszudrücken. Wenn man z. B. weiss, dass die Affinitätsgrösse der Essigsäure bei 25° 0,000018 ist, so kann man mit Hülfe dieser Zahl berechnen, wieviel Procent der Essigsäure bei einer beliebigen Verdünnung, wenn die Säure z. B. 0,1, 0,05, 0,01 normal ist, in Ionen H^+ und $C_2H_3O_2^-$ zerfallen sind. Die Affinitätsgrösse einer Säure ist um so grösser, je stärker die Säure ist. Die vorhin erwähnte Beziehung zwischen der Affinitätsgrösse und den Geschwindigkeitsconstanten der Farbstoffbildung besteht nun darin, dass $K_S = \frac{K_{HCl}}{K'}$; d. h. die Geschwindigkeitsconstante bei Anwendung einer schwachen Säure S ist gleich der Constante bei Anwendung von Salzsäure, dividirt durch die Affinitätsgrösse der angewandten organischen Säure. Man sieht daraus, dass die Farbstoffbildung um so rascher verlaufen wird, je kleiner die Affinitätsgrösse, d. h. je schwächer die angewandte Säure ist. Aus der folgenden Zusammenstellung, die sich auf die Farbstoffbildung aus Diazobenzolsulfosäure und Salzen des Diäthylanilins bei 25° bezieht, ist ersichtlich, inwieweit die Erfahrung mit dieser Theorie übereinstimmt. Die Geschwindigkeitsconstante bei Anwendung des salzsauren Salzes, K_{HCl} , wurde zu 0,00145 gefunden. Die Affinitätsgrössen der angewandten Säuren stehen in der zweiten Colonne unter K' , dann folgen die Quotienten $\frac{K_{HCl}}{K'}$, und in der letzten Colonne stehen

die durch das Experiment gefundenen Geschwindigkeitsconstanten K_S bei Anwendung der verschiedenen Säuren.

	K'	$\frac{K_{HCl}}{K'}$	K_S
Monochloressigsäure	0,00155	0,94	1,15
Ameisensäure	0,000214	6,8	7,0
Essigsäure	0,000018	80,6	77,7
Propionsäure	0,0000134	108,2	108,7

Die Vergleichung der beiden letzten Columnen zeigt, in welcher befriedigenden Weise die Theorie durch das Experiment Bestätigung findet. Die Umsetzungsgeschwindigkeit kann also wirklich nach Belieben vergrössert werden, und zwar um so mehr, je schwächer die angewandte Säure ist. Für die Richtigkeit der Ansicht, dass nicht das unveränderte Salz der aromatischen Base, sondern die in der Lösung vorhandene freie Base die Kupplung mit dem Diazokörper erleidet, ist diese neuerliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch ein zwingender Beweis. Ein derartiger Einblick in das Wesen der Farbstoffbildung und eine derartige Beherrschung des Verlaufs des Processes wäre auf anderem Wege, als durch das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit kaum erreichbar gewesen.

Ganz ähnliche Verhältnisse, wie bei der Bildung der Amidoazokörper walten bei der Entstehung der Oxyazofarbstoffe, bei der Diazokörper und Phenole in alkalischer Lösung in Reaction treten. Auch hier ist nicht das Phenolsalz als solches an der Umsetzung betheiligt, sondern nur der Theil desselben, der durch Hydrolyse in freies Phenol und freies Alkali gespalten ist. Es ist also das in freiem Zustand vorhandene Phenol das, was reagirt. Bei diesem Process ist auch noch die Hydrolyse der in Form eines Metallsalzes anwesenden Diazoverbindung zu berücksichtigen, wodurch die Verhältnisse verwickelter werden. Trotzdem ist es gelungen, auch hier den zeitlichen Verlauf der Reaction durch eine Gleichung auszudrücken, die sich durch das Experiment als zutreffend herausgestellt hat. Auch bei der Darstellung der Oxyazokörper ist es möglich, die Umsetzungsgeschwindigkeit beliebig zu verlangsamen, indem man durch Zusatz von überschüssigem Natron die Hydrolyse zurückdrängt und dadurch die Concentration der reagirenden Stoffe verkleinert.

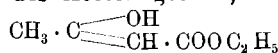
Als ein weiteres Beispiel, wie man durch Geschwindigkeitsmessungen Aufschluss über die Beschaffenheit organischer Stoffe und über die Art ihres Reagirens erhalten kann, seien noch einige Versuche über Acetessigester, diese von den Organikern so besonders werthgeschätzte Substanz, erwähnt. Wenn man den Acetessigester in der wässrigen Lösung eines Alkalis auflöst, wird er

bekanntlich zu einem acetessigsäuren Salze verseift, er verhält sich also ganz analog den anderen Estern, wie z. B. dem Äthylacetat. Die Geschwindigkeit eines derartigen Vorgangs wäre, wie schon oben erwähnt ist, durch die Gleichung

$$v = C_{\text{Ester}} \times C_{\text{Alkali}} \times k$$

gegeben. Aus dieser Gleichung lässt sich ableiten, dass die Umsetzung um so schneller verlaufen muss, je grösser die Concentration der beiden reagirenden Stoffe gewählt wird, eine Forderung, die auch bei den gewöhnlichen Estern vollständig erfüllt wird. Der Acetessigester aber verhält sich anders. Man kann die Concentration des Esters und des Natrons beliebig gross oder klein wählen, man kann von dem einen oder dem andern Stoff einen Überschuss anwenden, stets wird die in gleichen Zeiten umgesetzte Menge des Esters zu der überhaupt verseifbaren im selben Verhältniss stehen. Eine Verkürzung der Umsetzungszeit durch passende Wahl der Concentrationen scheint demnach in diesem Fall ausgeschlossen. Dieses abnorme Verhalten lässt sich nur dann verstehen, wenn der Acetessigester eine so starke Säure ist, dass er beim Zusammenbringen mit der äquivalenten Menge Natron in wässriger Lösung fast vollständig als Natracetessigester gelöst ist und nur sehr kleine Mengen freier Ester und freies Natron, durch Hydrolyse des Natracetessigesters entstanden, in der Lösung enthalten sind. Der freie Ester und das freie Natron reagiren miteinander unter Bildung der Verseifungsproducte. Ist etwa vom Natron von vornherein ein Überschuss angewendet worden, so ist natürlich die wirksame Masse des Natrons viel grösser; nach den Gesetzen der Hydrolyse wird aber die Menge des freien Acetessigesters in fast demselben Verhältniss verkleinert werden, so dass das Product der Concentrationen des freien Natrons und des freien Esters und damit auch die Geschwindigkeit nicht geändert ist. Dasselbe gilt für den Fall, dass vom Acetessigester ein Überschuss angewandt wurde. In Übereinstimmung mit den Schlüssen, die sich aus der Verseifungsgeschwindigkeit ergeben, stehen die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen des Esters. Er erwies sich hierbei als verhältnissmässig starke Säure, deren Affinitätsgrösse allerdings nur ungefähr der 300. Theil von der der Essigsäure ist, die aber diejenige des Phenols sehr erheblich übertrifft. Will man sich dem meiner Ansicht nach recht precären Geschäft unterziehen, aus dem physikalisch-chemischen Verhalten eines Stoffes auf seine Constitution zu schliessen, so wird man in dem oben

Mitgetheilten eine Stütze für die sogenannte Endformel des Acetessigesters,



in der wässrigen Lösung finden können.

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass die Geschwindigkeitslehre auch bei einer Reihe von Processen, die in neuester Zeit für die organische Chemie erhöhte Bedeutung gewonnen haben, nämlich bei den elektrolytischen Vorgängen, ihre Anwendung finden kann. Wenn man die Stromstärke bei einem derartigen Process, z. B. der elektrolytischen Reduction des Nitrobenzols, so wählt, dass der entwickelte Wasserstoff vollkommen zur Reduction verbraucht wird, so ist die Stromstärke, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Elektrolyten hindurchpassirte Elektrizitätsmenge, dem Faraday'schen Gesetz zufolge proportional der in der Zeiteinheit reducirten Menge Nitrobenzol, also proportional der Reaktionsgeschwindigkeit. Gelingt es, die Abhängigkeit dieser Stromstärke von der Concentration des zu reducirenden Körpers festzustellen, und es scheint, dass dies möglich ist, so hat man es in seiner Gewalt, die zur zweckmässigsten Ausnutzung der Elektrizität nöthige Stromstärke bei einer beliebigen Concentration des umzusetzenden Körpers voraus zu berechnen, sobald man nur bei einer einzigen Concentration desselben die nöthige Stromstärke experimentell aufgesucht hat, was auch des technischen Interesses nicht entbehren dürfte.

Ich glaube Ihnen an einigen Beispielen gezeigt zu haben, wie mannigfaltig die Anwendung der Geschwindigkeitslehre auf die Probleme der organischen Chemie ist. Die Geschwindigkeitslehre gibt uns Aufschluss über die Wirksamkeit, die Stärke von Verbindungen. Sie schafft Klarheit über den Zustand, in dem sie sich unter gegebenen Verhältnissen befinden. Sie eröffnet uns Einblicke in das Wesen von chemischen Reactionen und lehrt uns, sie in der Weise zu leiten, die uns für einen gegebenen Zweck die vortheilhafteste scheint. Es ist mir unzweifelhaft, dass, wenn einmal die technischen Chemiker beginnen, die Geschwindigkeitslehre und die neuere physikalische Chemie überhaupt auf ihre praktischen Probleme anzuwenden, sie den bis jetzt erzielten grossen Erfolgen neue, nicht minder bedeutende, werden zuzählen können.

Reicher Beifall lohnte am Schlusse den Redner für seinen Vortrag. Der Vorsitzende eröffnete nunmehr die Discussion, deren Lebhaftigkeit ein Ausdruck für das Interesse war, welches dem Vortrage von Seiten der Anwesenden entgegengebracht wurde. Schluss der Sitzung 11 Uhr.

Wentzky.

Zum Mitgliederverzeichniss.**I. Als Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker werden vorgeschlagen:**

- Dr. **Karl Beck**, Assistent der Königl. Untersuchungsanstalt, Erlangen (durch Dr. Prior).
 Dr. **F. Bohm**, Assistent an der änochemischen Versuchsstation, Geisenheim (durch Prof. Dr. Kulisch). F.
Joseph Brunner, Königl. Reallehrer, Fürth, Mathildenstr. 28 (durch Dr. Prior).
 Dr. **Fritz von Eynern**, Barmen-Wupperfeld (durch Dr. C. Duisberg). Rh.
 Dr. **Hans Hofmann**, Assistent an der chemisch-technischen Abtheilung des bayrischen Gewerbe-Museums, Nürnberg (durch Dr. Prior).
 Dr. **Wilh. Kerkhof**, I. Betriebschemiker der Chemischen Fabrik Helfenberg Act.-Ges. vorm. E. Dieterich, (durch Dr. Karl Dieterich). S.-T.
 Dr. **Heinrich Langhaus**, Königl. Rektor, Fürth, Bahnhofplatz 8 (durch Dr. Prior).
Mich. Lassek, Hüttenchemiker, Bulmke bei Gelsenkirchen (durch Dr. K. Goldschmidt). Rh.-W.
 Dr. **Paul Metzger**, Chemiker der deutschen Solvaywerke, Saarlautern (Lothr.) (durch Prof. Dr. Fischer).
 Dr. **Sigmund Metzger**, Fabrikbesitzer, Nürnberg, Gleishühlstr. 13 (durch Dr. Prior).
 Dr. **Münzesheimer**, Chemiker, Frankfurt a. M., Leerbachstrasse 29 p. (durch Dr. Becker). F.
Ernst Ohlsson, Ingenieur in Liljeholmens Stearinkerzenfabrik, Stockholm, Danviksgatan 88 (durch Dr. W. Heffter). B.
 Dr. **Fritz Paack**, Cassel, Grüner Weg 18 (durch Dr. G. N. Vis).
S. Rohu, Director der Pressliefen und Spiritusfabrik Act.-Ges., vorm. J. M. Bast, Buch bei Nürnberg (durch Dr. Prior).
 Inspector **Hans Schlegel**, Vorstand der städtischen Untersuchungsanstalt Nürnberg, Glockenhofstrasse 60 (durch Dr. Prior).
Georg Schuy Nachfolger, Inhaber Th. Schmiedel u. Dr. Klenker, Schwefelsäurefabrik, Fürther Kreuzung bei Nürnberg (durch Dr. Prior).
 Dr. **Theod. Sommer**, Betriebschemiker, Fürth, Maistrasse 6 (durch Dr. Prior).
Paul Skrzypietz, Apothekenbesitzer, Zabrze O.-S. (durch P. Maiwald). O.-S.
 Dr. **Walter Stüber**, Assistent an der Königl. Versuchsstation für Bierbrauerei, Nürnberg, Schonhoverstr. 10 (durch Dr. Prior).
J. P. Weber, Ingenieur, 41. Chaussée de Waterloo, St. Servais-Namur (durch C. Büttner). Be.
 Dr. **Dietrich Wiegmann**, I. Assistent an der Königl. Versuchsstation für Bierbrauerei, Nürnberg, Veillodtstrasse 17 (durch Dr. Prior).
Just. Wolff, Assistent an der chemisch-technischen Abtheilung des bayrischen Gewerbe-Museums, Nürnberg (durch Dr. Prior).
 Dr. **Hans Zeel**, Assistent an der Königl. Untersuchungsanstalt, Erlangen, Glückstr. 4 (durch Dr. Prior).
 Dr. **Georg Zwanziger**, Professor, Nürnberg, Meuschelstr. 50 I, (durch Dr. Prior).

II. Wohnungsänderungen:

- | | |
|---|--|
| Drave, Dr. Paul, Görlitz, Augustastr. 26. | Riebensahm, Dr., Photochemische Fabrik, Gross-Lichterfelde-West, Holbeinstr. 57. |
| Hecker, Dr. Bernhard, Charlottenburg, Marburgerstrasse 14. | Seilheimer, Carl M., Chemische Fabrik Dr. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen. |
| Ihlder, H., dipl. Chemiker, Marburg (Cassel), Wörthstrasse 21. | Stallberg, Dr., Zuckerfabrik Piesdorf, Belleben (Bez. Halle). |
| Kröner, Hugo, Vertreter der Farbenfabriken Berger & Wirth, Privatwohnung: Berlin SO., Bethanien-Ufer 5 ptr. | |

*Gesamt-Mitgliederzahl: 2054.***Der Vorstand.**

Die Herren Mitglieder werden gebeten, für die Folge den Jahresbeitrag, sowie alle sonstigen Zahlungen für die Vereinskasse an den

Geschäftsführer Director Fritz Lütty, Trotha bei Halle

einzusenden.

Der Vorstand.

Verantwortl. f. d. wissensch.-techn. Theil: Prof. Dr. Ferd. Fischer-Göttingen, f. d. wirtsch. Theil: Dr. L. Wenghöffer-Berlin;
 für die Sitzungsberichte der Bezirksvereine und die Vereins-Angelegenheiten: Director Fritz Lütty-Trotha bei Halle a. S.
 Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.