

durch Einleiten in Salzsäure resp. Schwefelsäure in Form der oben beschriebenen Salze wiedergewonnen werden. Erst als die Lauge durch Verdampfen des Wassers concentrirt und schliesslich das Aetznatron bis zum Schmelzen erhitzt wurde, destillirte die Hauptmenge der Base mit den Wasserdämpfen über, ohne dass gleichzeitig irgend welche Ammoniakbildung auftrat, ein Beweis für die grosse Beständigkeit des Diamids.

Das Hydrazin ist ein eminent reductionsfähiger Körper. Es entspricht in seinem ganzen chemischen Verhalten den bekannten Eigenschaften der substituirten Hydrazine vollkommen.

Fehling's Lösung und ammoniakalische Silberflüssigkeit werden in der Kälte sofort reducirt; durch Erwärmen scheidet sich auch das Kupfer als Spiegel ab. Neutrales Kupfersulfat wird ebenfalls sofort unter Bildung eines dichten rothen Niederschlages zersetzt. Aus Aluminiumsalzen wird Thonerde, aus einer Quecksilberchloridlösung ein weisser Niederschlag gefällt. Mit aromatischen Aldehyden und Ketonen werden schwer lösliche, krystallinische Verbindungen erhalten. Die Lösungen der Hydrazinsalze zersetzen sich mit salpetrigsauren Salzen unter heftigem Aufschäumen.

Weitere Mittheilungen über das Diamid und seine Verbindungen hoffe ich recht bald machen zu können, da vorläufige Versuche anzeigen, dass dieser interessante Körper auf verschiedenen Wegen aus Diazoverbindungen hergestellt werden kann.

### 350. F. Urech: Eine Erörterung betreffend Reaktionsgeschwindigkeitsformeln.

(Eingegangen am 2. Mai.)

In seiner Abhandlung über die Geschwindigkeit der Verseifung<sup>1)</sup> hat Hr. L. Th. Reicher hervorgehoben, dass ich in einer Mittheilung<sup>2)</sup> die Meinung geäußert habe, »dass bei Einwirkung zweier Körper A und B auf einander die Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Ueberschuss von A in anderer Weise beeinflusst werde, als durch einen äquivalenten Ueberschuss von B.« Genau lautet der Passus<sup>3)</sup> folgendermaassen: »Unbestreitbar kann die chemische Masse des einen oder

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. Chem. Pharm. 238, 276.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 94.

<sup>3)</sup> l. c. 100 unten.

andern Ingredienzen einen beschleunigenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, die Wirkung ist aber nur ausnahmsweise und zufällig (d. h. durch Compensation) eine so einfache, wie sie in der Gleichung von Guldberg und Waage und späteren Forschern zum Ausdrucke kommt, es ist deshalb auch nur in Ausnahmefällen einerlei betreffend des Effectes, welches der beiden in Wechselwirkung stehenden Ingredientien nach äquivalentem Verhältniss vermehrt wird. Die Gleichheit wurde in der That nur für einen oder wenige Fälle und zwar nicht einmal aus der Geschwindigkeit sondern aus dem Grenzwert der Umsetzung abgeleitet, so für die Essigäthylesterbildung. Ich schrieb dies vor zwei Jahren, gestützt auf meine Versuchsergebnisse, betreffend eine nicht gerade einfache Reaction. Hr. Reicher hat nun in seiner Abhandlung für einfachere Fälle der Saponificationsgeschwindigkeit experimentell gezeigt, dass für reactionsäquivalente Ueberschüsse des einen oder andern Ingredienzen der Einfluss auf die spezifische Geschwindigkeit  $K$  gleich gross ist, so dass man in der betreffenden Integralformel für das Symbol, welches das überschüssige Ingredienz bezeichnet, einmal Ester das andere Mal Alkali einführen kann, ohne dass sich, wenn die Ueberschüsse reactionsäquivalent sind, der numerische Werth von  $K$  ändert.

Der Effect ist also in der That derselbe, und dennoch wirken reactionsäquivalente Ueberschüsse der beiden Ingredienzen nach verschiedenen Potenzen, wie die Differentialgleichung 
$$-\frac{dt}{dC} = \frac{1}{K_1(C \cdot C_1)^2}$$
 ergibt, die Hr. Reicher am Schlusse seiner Abhandlung erwähnt, und welcher als Differenzialgleichung<sup>1)</sup> (auf solche und nicht allein auf Integralgleichungen bezieht sich meine geäußerte Meinung) die Bedeutung eines wahren Ausdrucks für das Ursachegesetz zukommt. In derselben kann nämlich eine Vertauschung der Ingredienzüberschüsse nicht vorgenommen, d. h. es kann  $C$  nicht  $\leq C_1$  gesetzt werden ohne Störung der Homogenität der Gleichung, weil das eine Ingrediens  $C$  in der ersten, das andere  $C_1$  in der zweiten Potenz wirkend auftritt, so dass selbst reactionsäquivalenter Ueberschuss von  $C$  oder  $C_1$  verschiedene Werte für  $K$  der Differentialgleichung hervorbringt.

Auch giebt deren Integrirung nicht die Integralformel, mit welchen die Versuchswerthe Reicher's übereinstimmen. Es ist deshalb anders

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit kann ich die Bemerkung nicht unterdrücken, dass ich es für einen Missbrauch halte, dass in der chemischen Kinetik, so weit sie die chemische Reaktionsgeschwindigkeit betrifft, der Differentialquotient durchweg in reziproker Form aufgestellt, d. h. die, mathematisch gesprochen abhängige Variable, hier die Zeitdauer in den Nenner und die andere Variable in den Zähler gesetzt wurde. Es erschwert dies im Anfang das Studium und Verständniss dieses Gegenstandes.

zu verfahren. Man kann den Ueberschuss des einen oder anderen Ingredienz über das reactionsäquivalente Verhältniss wie einen beschleunigend wirkenden Zusatz betrachten (in der That kann ja der Ueberschuss auch nicht bleibend chemisch einwirken, so wenig als z. B. Säuren bei der Inversion der Biosen) und daher, wenn er nicht in Folge einer relativen Zunahme inconstant wirkt, unter die Geschwindigkeitsconstanten verweisen, es wird dann aus

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{1}{C \cdot C_1^2} = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{C \cdot (C \cdot a)^2} = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot \frac{1}{C \cdot C^2} = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{1}{C^3}.$$

Wird dieser Ausdruck nun als zweiter Differentialquotient angesetzt, so erhält man durch vollständige Integration:

$$\begin{aligned} \iint \frac{d^2 t}{d C^2} &= \frac{1}{K_1} \iint \frac{1}{C^3} = - \frac{1}{K_1} \int \frac{1}{C^2} = \int \frac{d t}{d C} \\ &= \frac{1}{K_1} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{K_1} \left( \frac{C_0 - C}{C_0 C} \right) = t \\ \text{oder } K_1 &= \left( \frac{C_0 - C}{C_0 C} \right) \frac{1}{t}, \end{aligned}$$

es ist dies die Gleichung für reactionsäquivalente Mischungen von Ester und Alkalilösung.<sup>1)</sup> Wären aber die Potenzexponenten andere als gerade 1 und 2 (es sind dies, wie Reicher angiebt, die durch 18.5 dividirten molecularen Gefrierpunktserniedrigungen von Essigsäureäthylester und Natron und werden mit  $i$  bezeichnet), oder in Summa 3, so würde auch die zum zweiten Differentialquotient gehörige Integralgleichung nicht nur erste Potenzen, sondern echte oder unechte Brüche als Potenzexponenten enthalten.

Tübingen, Anfangs April 1887.

### 361. E. Holzmann: Ueber Thioderivate des Diäthyl- und Dimethylanilins.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Versuchen der HH. Hanemann und Hanhardt im hiesigen Universitätslaboratorium<sup>2)</sup> wirkt der gewöhnliche Chlorschwefel (Disulfodichlorid) auf das Dimethylanilin leicht ein, unter Bildung eines Dithiodimethylanilins und von salzsaurem Diäthylanilin. Die ungemein heftige Reaction muss durch eine indifferente Flüssigkeit als Verdünnungsmittel und durch gute Kühlung gemildert werden.

<sup>1)</sup> Warder, diese Berichte XIV, 1363. — S. Arrhenius, Zeitschrift für phys. Chemie I, 112.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1570.