

Methyläthyl-diphenylthiocarbamid,  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{N C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C H}_3 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$

Krystallisirt aus Ligroïn und aus Alkohol in Formen, welche denjenigen völlig ähnlich sind, die aus der vorigen Verbindung beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhalten werden. Schmelzpunkt 49.5°.

Analyse:

Substanz 0.1959 g. Baryumsulfat 0.1706 g. Schwefel gefunden 11.94 pCt. Theorie 11.85 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Neuchâtel. Chemisches Laboratorium der Akademie.

#### 349. Theodor Curtius: Ueber das Diamid (Hydrazin).

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

Wenn man Diazoessigäther mit heisser concentrirter Kalilauge behandelt, entsteht das in grossen, gelben Prismen krystallisirende Kalisalz einer neuen Diazofettsäure. Dieses Salz zeichnet sich vor den früher beschriebenen fetten Diazoverbindungen dadurch aus, dass auf Zusatz von Mineralsäuren zu seiner Lösung die frei gewordene Diazosäure sich nicht mehr unter Stickstoffentwicklung zersetzt, sondern in goldgelben, flimmernden Täfelchen unverändert ausgeschieden wird.

Mit einer umfangreichen Untersuchung dieser schönen Körper, welche in naher Beziehung zu den früher von mir als »Pseudodiazoverbindungen« beschriebenen<sup>1)</sup>, aus Diazoessigäther und Ammoniak erhaltenen Substanzen stehn, bin ich mit Hrn. J. Lang im hiesigen Laboratorium zur Zeit noch beschäftigt. Ich möchte an dieser Stelle die Aufmerksamkeit nur auf einen sehr interessanten Vorgang lenken, welcher sich vollzieht, wenn man die erwähnte freie Diazofettsäure mit verdünnter heisser Schwefelsäure behandelt.

Digerirt man nämlich die goldgelbe, wässrige Lösung der Säure kurze Zeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure, so entfärbt sich dieselbe, ohne dass Stickstoffentwicklung eintritt, vollkommen, und nach dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1287: Diazoverbindungen der Fettreihe (München 1886), pag. 102.

Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein farbloser, prächtig krystallisirender Körper aus.

Diese Substanz ist das Sulfat des lange gesuchten Diamids oder Hydrazins  $\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ ; es kann vermöge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser leicht vollkommen rein gewonnen werden.

Hydrazinsulfat,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$ , krystallisirt wasserfrei in glasglänzenden, klinobasischen Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Unlöslich in Alkohol. Erleidet bei  $250^\circ$  noch keine Veränderung. Im Reagensrohr über der Flamme erhitzt schmilzt es unter explosionsartiger Gasentwicklung, wobei die Schwefelsäure zum Theil zu Schwefel reducirt wird.

Ber. für $\text{N}_2\text{H}_4\text{S}_4\text{O}_4\text{H}_2$		Gefunden	
N	21.5	22.1	— pCt.
H	4.6	5.1	— „
S	24.6	24.7	24.9 „

Die Schwefelbestimmungen ergaben auf nassem Wege wie nach Carius dieselben Resultate.

Hydrazinchlorhydrat  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HCl})_2$  wurde aus dem Sulfat durch Umsetzung mittelst Chlorbaryum dargestellt.

Grosse, reguläre Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Alkohol. Schmilzt gegen  $200^\circ\text{C}$  unter Gasentwicklung. Schmilzt und verzischt heftig auf dem Platinblech. Zersetzt sich mit Platinchlorid in concentrirter Lösung ohne ein Doppelsalz zu bilden unter lebhafter Gasentwicklung.

Ber. für $\text{N}_2\text{H}_4(\text{HCl})_2$		Gefunden	
N	26.7	26.9	pCt.
H	5.7	6.2	„
Cl	67.6	67.2	„
	100.0	100.3	pCt.

Das freie Diamid wird durch Erwärmen seiner Salze mit Alkalilösung als vollkommen beständiges Gas ausgetrieben. In kleinen Mengen kann dasselbe nicht durch den Geruch wahrgenommen werden; in concentrirtem Zustande besitzt es aber einen sehr eigenthümlichen, jedoch kaum an Ammoniak erinnernden Geruch, welcher beim Einathmen Nase und Rachen stark angreift. Das Gas ist in Wasser überaus leicht löslich, bläut rothes Lakmuspapier sehr intensiv und erzeugt, wenn es nicht zu sehr durch Luft verdünnt ist, mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel.

0.2 g Hydrazinchlorhydrat wurden mit verdünnter Natronlauge unter Erneuerung des Wassers abgedampft. Länger als eine halbe Stunde destillirten kleine Mengen Hydrazin über. Dieselben konnten

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.