

Löst man nach Schumanns Angaben dargestellte Amidosulfinsäure in Wasser und versetzt sofort mit Silbernitrat, so erhält man einen weißen, sich bald chamois färbenden, krystallinischen Niederschlag, der zweifellos anfangs eine Silberverbindung der Amidosulfinsäure enthält, da sein Stickstoffgehalt bedeutend ist, der diesen Gehalt aber bald verliert und in Sulfit übergeht. Da der Rückgang des Stickstoffgehaltes auch zur Beurteilung des roten Silbersalzes von Wichtigkeit ist, so seien hier einige Analysenzahlen mitgeteilt.

Analyse der noch feuchten Substanz, sofort nach der Darstellung ergab:
7.18 % Schwefel, 43.13 % Silber, 2.91 % Stickstoff.

Molekularverhältnis:

S : Ag : N = 0.22 : 0.40 : 0.21, d. h. 1 : 2 : 1.

Analyse der auf Ton getrockneten Substanz nach vierstündigem Aufbewahren:

10.80 % Schwefel, 72.69 % Silber, 1.90 % Stickstoff.

Molekularverhältnis:

S : Ag : N = 0.34 : 0.67 : 0.14, d. h. 1 : 2 : 0.4.

Der Stickstoffgehalt war also in 4 Stunden um mehr als die Hälfte zurückgegangen. Eine nach sechs Tagen vorgenommene Analyse gab nur noch Spuren von Stickstoff, die analytisch kaum ermittelbar waren.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

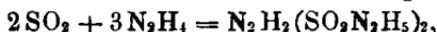
52. Fritz Ephraim und Henryk Plotrowski: Über die Einwirkung von Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen auf Hydrazin.

(Eingegangen am 24. Januar 1911.)

In der vorhergehenden Abhandlung wurde gezeigt, daß Schwefeldioxyd und Ammoniak u. a. nach der Gleichung:

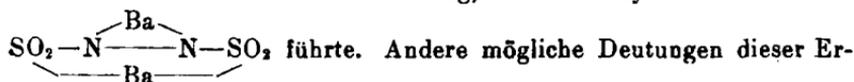


reagieren können, resp. auch ein Triammoniumsalz der Imidodisulfinsäure, $\text{N}(\text{NH}_4)(\text{SO}_2\text{NH}_4)_2$, zu liefern vermögen. Es lag nun nahe, zu untersuchen, wie sich Schwefeldioxyd gegen wasserfreies Hydrazin verhält. Das Resultat war ein vollkommen entsprechendes; die recht heftige Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:



also unter Bildung des Hydrazinsalzes der bisher unbekanntes Hydrazin-disulfinsäure, $\text{SO}_2\text{H}.\text{NH}.\text{NH}.\text{SO}_2\text{H}$. Diese Verbindung ist ein in trockenem Zustande sehr gut haltbarer Körper, der sich un-

zersetzt in Wasser löst und selbst in sehr konzentrierter Lösung nur ganz schwachen Geruch nach Schwefeldioxyd besitzt. Setzt man aber zu der Lösung Bariumchlorid, Bleinitrat oder andere Salze, so tritt sofort starker Geruch nach Schwefeldioxyd auf, und man erhält Niederschläge, die relativ mehr Base enthalten, als das Ausgangsprodukt. Es rührt dies offenbar daher, daß auch die Hydrazinwasserstoffatome, die sich zwischen den Schwefligsäureresten befinden, durch Metall ersetzbar sind, ganz so, wie in der Imidodisulfinsäure, $\text{NH}(\text{SO}_2\text{H})_2$, auch das Imidwasserstoffatom ersetzt werden konnte. In der Tat liefert z. B. Bariumchlorid einen Niederschlag, dessen Analyse zu der Formel



führt. Andere mögliche Deutungen dieser Erscheinungen werden im experimentellen Teil erörtert. Die Salze der Säure, besonders das Silbersalz, sind nicht beständig, sondern verlieren im Laufe der Zeit Stickstoff. Beim Bariumsalz ist diese Zersetzung langsam, so daß sich sehr gute Analysenresultate erhalten lassen; beim Silbersalz dagegen nimmt der Stickstoffgehalt von Viertelstunde zu Viertelstunde ganz merklich ab. Über die Geschwindigkeit des Stickstoffverlustes haben wir einige Messungen angestellt.

In der vorhergehenden Abhandlung wurde gezeigt, daß sich durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Ammoniak, ebenso wie durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Ammoniak, Derivate der Imidodisulfinsäure, $\text{NH}(\text{SO}_2\text{H})_2$, erhalten lassen. Nunmehr untersuchten wir, ob vielleicht aus Thionylchlorid und Hydrazin gleichfalls Hydrazindisulfinsäure, $\text{N}_2\text{H}_2(\text{SO}_2\text{H})_2$, gebildet würde. Es ist möglich, daß dies bei genügender Mäßigung der Reaktion der Fall ist, wir konnten aber bisher das Gemisch der entstehenden Umsetzungsprodukte nicht trennen. Dagegen verläuft der Prozeß bei ungenügender Mäßigung in ganz anderer Richtung. Die heftige Reaktion führt zu einer rotgefärbten Flüssigkeit, die nach Schwefelammonium riecht und in ihrem Verhalten lebhaft an das sog. »Sulfammonium« erinnert, an das Produkt, welches man durch Auflösen von Schwefel in flüssigem Ammoniak erhält. Wir vermuteten daher, daß hier das analoge »Sulfohydrazinium« vorliegt und konnten diese Vermutung bestätigen. Die Einwirkung des Hydrazins auf Thionylchlorid war also derart verlaufen, daß das Hydrazin seine reduzierenden Eigenschaften zur Geltung brachte und aus Thionylchlorid Schwefel abschied, der sich in überschüssigem Hydrazin zu »Sulfohydrazinium« löste.

Vom Sulfammonium, das von Hugot¹⁾ als eine einfache Lösung von Schwefel in Ammoniak angesehen wurde, dessen einheit-

¹⁾ A. ch. [7] 21, 5 [1900].

liche Natur dagegen zuletzt Moissan¹⁾ verteidigte, haben Ruff und Geisel²⁾ wohl überzeugend nachgewiesen, daß es ein umkehrbares System vom Schema $10S + 4NH_2 \rightleftharpoons 6H_2S + N_4S_4$ enthält. In der Lösung von Schwefel in Hydrazin konnten wir aber kein Anzeichen einer chemischen Verbindung konstatieren, sondern glauben, daß dieselbe rein kolloidal ist. Übrigens hat schon Lobry de Bruyn³⁾ konstatiert, daß sich Schwefel in Hydrazin mit Färbung löst. Wir haben zunächst festgestellt, daß eine Lösung von Schwefel in Hydrazin ganz dieselben Eigenschaften hat, wie das braune Öl, das bei Einwirkung von Thionylchlorid auf Hydrazin entstand, haben aber dann dieses Öl genauer untersucht, da es interessante Zersetzungserscheinungen zeigte. Es tritt nämlich sofort Gasentwicklung und Geruch nach Schwefelwasserstoff ein, und durch quantitative Messungen konnten wir feststellen, daß eine vollkommene Umsetzung nach der Gleichung



erfolgt. Wir vermuteten zuerst eine Nebenreaktion: $2N_2H_4 + S = N_2 + 2NH_3 + H_2S$, fanden aber, daß bei völligem Luftabschluß ausschließlich die erste Zersetzungsgleichung gilt und daß Ammoniak nicht in meßbaren Mengen auftritt.

Die entwickelte Gasmenge entsprach dem theoretischen Stickstoffvolumen, während der Schwefelwasserstoff bei Anwendung eines genügenden Überschusses von Hydrazin in diesem gelöst blieb. Diese Tatsache brachte uns zu der Überzeugung, daß, entgegen früheren Angaben⁴⁾, ein dem Ammoniumsulfid analoges Hydraziniumsulfid schon bei Zimmertemperatur existenzfähig sein müsse, und besondere Versuche, welche wir darüber anstellten, bestätigten unsere Vermutung. Die Verbindung ließ sich in wohlkristallisierter Form erhalten, war allerdings wegen ihres hohen Dissoziationsdruckes nicht an der Luft haltbar, sondern nur in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff.

Es ist bemerkenswert, daß, während Thionylchlorid von Hydrazin sehr leicht zu Schwefel reduziert wird, Sulfurylchlorid einer solchen Reduktion so gut wie gar nicht unterliegt. Über die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Hydrazin wird in der folgenden Abhandlung berichtet. Umgekehrt übte das Hydrazin auf Schwefeldioxyd keine starke Reduktion aus, während es Schwefeltrioxyd ungemein leicht reduziert.

Behandelt man Hydrazin ganz vorsichtig mit Schwefeltrioxyd, so erhält man nicht, wie wir gehofft hatten, eine Hydrazinsulfosäure oder

¹⁾ C. r. **126**, 685 [1898]; **132**, 510 [1901].

²⁾ B. **38**, 2659 [1905]. ³⁾ R. **13**, 433 [1894]; **15**, 174 [1896].

⁴⁾ z. B. Stähler, Anorg. Chem., S. 117.

-disulfosäure, analog der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Hydrazin oder von Schwefeltrioxyd auf Ammoniak. Man bemerkt vielmehr das Auftreten eigenartiger Farbenercheinungen, besonders von Braun und Grün, später von Blau, und das entstandene Produkt ähnelt in jeder Beziehung dem sogen. Schwefelsesquioxid, S_2O_3 . Ob hier zuerst eine Reduktion eines Teils des Schwefeltrioxyds zu Schwefel stattfand, der sich dann in überschüssigem Schwefeltrioxyd zu Sesquioxid löste, oder ob das Trioxyd direkt zur Sesquioxidstufe reduziert wurde, mag dahingestellt bleiben; letzteres wäre insofern interessant, als bisher eine direkte Reduktion von Schwefeltrioxyd zu Sesquioxid niemals beobachtet worden ist. Vielleicht aber kommt beides auf dasselbe hinaus, wenn man, wie dies letzthin wiederholt geäußert wurde¹⁾, in diesen gefärbten Oxyden nur Lösungen von kolloidalem Schwefel in farblosem Trioxyd sieht. In der Tat besitzt das Hydrazin, wie wir fanden, ein enormes Vermögen, Krystalloide in Kolloide zu verwandeln. Die erwähnte Lösung des Schwefels in Hydrazin ist ausgesprochen kolloidal, gelber Phosphor löst sich mit ganz intensiv schwarzbrauner Farbe in Hydrazin und sogar in Hydrazinhydrat, ja selbst metallisches Arsen gibt in Hydrazin eine gefärbte Lösung, aus der sich ein rotbrauner, nichtmetallischer, flockiger Niederschlag absetzt.

Versuche.

Hydrazin und Schwefeldioxyd.

Hydrazin-disulfinsaures Hydrazin, $N_2H_5SO_2.NH.NH.SO_2N_2H_5$.

Läßt man gut getrocknetes Schwefeldioxyd auf wasserfreies Hydrazin einwirken, so reagiert es ziemlich lebhaft unter starker Temperatursteigerung. Indem das Schwefeldioxyd teilweise zu Schwefel reduziert wird, bildet sich eine halbfeste Masse, die kein reines Produkt darstellt. Zu einer reinen und einheitlichen Substanz gelangt man aber leicht, wenn man das Hydrazin in absolut-alkoholischer Lösung anwendet. Verdünnt man es mit der sechsfachen Menge Alkohol und leitet unter Kühlung mit kaltem Wasser so langsam Schwefeldioxyd ein, daß man die Blasen zählen kann, so tritt bald eine Trübung auf, und unter ziemlich starker Erwärmung scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag ab. Sobald sich dieser zu Boden gesetzt hat und sich nicht mehr vermehrt, filtriert man ab und wäscht mit absolutem Alkohol nach, der etwa überschüssiges Hydrazin leicht löst, das gebildete Salz aber nicht angreift.

¹⁾ z. B. Biehringer und Topaloff, J. pr. [2] 65, 499 [1902].

0.1098 g Sbst.: 0.2242 g BaSO₄. — 0.1010 g Sbst.: 0.2082 g BaSO₄. —
 0.0610 g Sbst.: 18.70 ccm N (13.5°, 706 mm). — 0.0563 g Sbst.: 17.5 ccm N
 (13°, 706 mm).

NH.SO₂N₂H₅ Ber. S 28.56, N 37.50.
 NH.SO₂N₂H₅ Gef. » 28.09, 28.31, » 37.27, 37.72.

Die Verbindung ist nicht hygroskopisch, aber in Wasser äußerst leicht löslich und zwar unter Abkühlung. Sie sintert bereits bei 50° zusammen und liefert eine trübe Flüssigkeit, die sich bei 70—80° unter Gasentwicklung zersetzt. Erhitzt man etwas größere Mengen, so bilden sich weiße Nebel, und es hinterbleibt schließlich freier Schwefel, es hat also Selbstreduktion stattgefunden. Ein Verpuffen findet beim Erhitzen nicht statt. Die wäßrige Lösung der Substanz reagiert schwach sauer und zeigt nur einen sehr schwachen Geruch nach Schwefeldioxyd. Sie gibt Niederschläge mit Barium- und Calciumchlorid, sowie mit Blei- oder Silbernitrat.

Hydrazin-disulfinsaures Barium, Ba $\left\langle \begin{array}{c} \text{N.SO}_2 \\ \text{N.SO}_2 \end{array} \right\rangle \text{Ba}$.

Zu einer ziemlich konzentrierten Bariumchloridlösung wird hydrazindisulfinsaures Hydrazin in fester Form zugesetzt. Es tritt sofort Umsetzung ein: die Flüssigkeit beginnt, nach Schwefeldioxyd zu riechen, und es setzt sich ein krystallinischer, pulveriger Niederschlag ab, der sich ohne merkbare Zersetzung auf Ton trocknen läßt. Der Körper ist in Wasser unlöslich und kann damit ausgewaschen werden; in Säuren löst er sich leicht. Darstellung und Analyse wurden vielfach wiederholt und stets die gleichen Zahlen gefunden, wodurch trotz der eigentümlichen Zusammensetzung auf Vorliegen einer einheitlichen Verbindung geschlossen werden kann. Man könnte vielleicht annehmen, daß das hydrazinsulfinsaure Hydrazin beim Zusammenkommen mit Wasser unter Bildung von Hydrazinsulfit zersetzt wird, und daß der mit Bariumchlorid erhaltene Niederschlag zum Teil aus Bariumsulfit bestände. Aber erstens ist Bariumsulfit in überschüssigem Schwefeldioxyd löslich, und solches ist in der Lösung reichlich vorhanden; zweitens wäre nicht einzusehen, in welcher Form das Hydrazin dann noch im Niederschlage vorhanden sein sollte. Es geht hieraus wohl hervor, daß man berechtigt ist, anzunehmen, daß die Hydrazindisulfinsäure bei der Umsetzung unangegriffen geblieben ist, und daß das Auftreten des Schwefeldioxyds darauf zurückzuführen ist, daß infolge des Ausfallens von basischem Salz ein Teil der nur in Form von Salzen beständigen Hydrazindisulfinsäure frei geworden ist und sich zersetzt hat.

0.0956 g Sbst.: 0.0952 g BaSO₄ (für Ba), 0.0920 g BaSO₄ (für S). —
 0.1219 g Sbst.: 0.1214 g BaSO₄ (für Ba). — 0.1032 g Sbst.: 0.1022 g BaSO₄
 (für Ba). — 0.1432 g Sbst.: 0.1510 g BaSO₄ (für S). — 0.1029 g Sbst.:
 5.10 ccm N (16°, 712 mm). — 0.0449 g Sbst.: 2.4 ccm N (17°, 712 mm).

Ba₂N₂(SO₂)₂. Ber. Ba 58.79, S 13.73, N 6.00.
 Gef. » 58.49, 58.67, 58.29, » 13.21, 14.04, » 5.76, 6.17.

Sehr bemerkenswert ist, daß auch diese Substanz im Laufe einiger Zeit ihren Stickstoffgehalt vollständig verliert und in Bariumsulfid übergeht. Die obigen Analysen wurden nach kurzem Liegen der auf Ton leicht trocknenden Substanz ausgeführt. Nach Verlauf einiger Stunden wurde dann von der gleichen Substanz eine erneute Stickstoffbestimmung gemacht und dabei folgender Gehalt ermittelt:

Sofort nach der Darstellung	5.86 %
Nach 4 Stunden	4.02 »
» 24 »	3.53 »
» 5 Tagen	0.70 »

Der entweichende Stickstoff wurde auch in Substanz nachgewiesen, indem die frisch dargestellte Verbindung in ein mit Ligroin gefülltes Eudiometer eingeführt wurde; bereits nach dreistündigem Stehen konnte eine beträchtliche Menge entwickelten Gases nachgewiesen werden.

Hydrazin-disulfinsaures Silber.

Trägt man hydrazindisulfinsaures Hydrazin in Silbernitratlösung ein, so sind die äußeren Erscheinungen zunächst den mit Bariumchlorid beobachteten ähnlich. Das entstehende Silbersalz ist von weißer Farbe, dem Chlorsilber ähnlich, wird aber sehr bald krystallinisch und etwas verfärbt, und nimmt schließlich etwa die Farbe des Bleioxyds an. Dann ändert es sich äußerlich nicht mehr, unterliegt aber der gleichen Zersetzung wie das Bariumsalz, nur noch wesentlich schneller. Eine halbe Stunde nach der Darstellung analysiert, enthielt es 2.4 % Stickstoff, während die Formel (NAg₂SO₂Ag)₂ 4.7 % beanspruchen würde. Nach dreistündigem Stehen enthielt es nur noch 0.5 %, nach 24 Stunden nur noch Spuren von Stickstoff, war also vollkommen in Sulfid übergegangen.

Hydrazin und Schwefel.

Schwefel löst sich reichlich in Hydrazin, sowie in Hydrazinhydrat auf. Die dunkelbraunrote Lösung bleibt völlig klar; gießt man sie in Wasser, so erhält man im ersten Moment eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die bald zu opalisieren beginnt und später fein verteilten Schwefel abscheidet. Digeriert man überschüssigen Schwefel bei Zimmertemperatur rasch mit wasserfreiem Hydrazin, so löst dies ungefähr sechzig Prozent seines Gewichtes an Schwefel. Genau läßt sich aber die Bestimmung der Löslichkeit nicht ausführen, da das Hydrazin sehr bald

chemisch mit dem Schwefel reagiert und ein Gas entwickelt, das aus fast reinem Stickstoff besteht. Diese Gasentwicklung nimmt an Intensität allmählich ab, wobei die Lösung immer heller gefärbt wird. Nach 24 Stunden ist sie nur noch schwach gelb; durch geringes Erwärmen kann man die Reaktion noch beschleunigen. Sie verläuft nach der Gleichung:



Um diese Reaktion qualitativ und quantitativ zu verfolgen, verfahren wir folgendermaßen: In einem evakuierten Gefäß wurde Schwefel mit überschüssigem Hydrazin gemischt und das entstehende Gas in Absorptionspipetten übergeführt. 45.9 ccm davon enthielten nur Spuren von durch Wasser oder Natronlauge absorbierbaren Substanzen, wie Ammoniak oder Schwefelwasserstoff; sie enthielten ferner 0.5 ccm Sauerstoff, entsprechend 2.5 ccm Luft, die beim Evakuieren in dem Apparat zurückgeblieben war. Der Rest bestand aus Stickstoff, der, wie besonders untersucht wurde, frei von Wasserstoff war. Damit war bewiesen, daß das einzige entstehende Gas Stickstoff war. Die Flüssigkeit, welche sich aus dem Schwefel und Hydrazin gebildet hatte, und welche vollkommen farblos geworden war, gab beim Ansäuern reichliche Mengen Schwefelwasserstoff, der, wie vermutet wurde, in Form von dem bisher als unbeständig geltenden Hydrazinsulfid in dem überschüssigen Hydrazin gelöst geblieben war. Die Richtigkeit dieser Vermutung wird im folgenden Abschnitt bestätigt.

Zum quantitativen Nachweis des Reaktionsverlaufes wurde an ein mit Quecksilber gefülltes Lungesches Nitrometer ein kleines Präparatenröhrchen angehängt, durch dessen Stopfen ein Glashahn mit sehr weiter Bohrung führte. In ihn wurde ein kleines, mit Schwefel gefülltes Röhrchen gebracht, so daß es durch Drehen des Hahnes zum Hinabfallen in das mit Hydrazin gefüllte Röhrchen gebracht werden konnte. Die andere Seite des Glashahns wurde mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen. Nachdem der Hahn halb geöffnet war, wurde im Innern des Apparates Atmosphärendruck hergestellt, dann der Apparat geschlossen und durch gänzlich Öffnen des Hahnes der Schwefel in das Hydrazin geworfen und die sofort beginnende Reaktion durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt.

0.0299 g Schwefel: 13.4 ccm N (19°, 712 mm).

Ber. N 0.0133. Gef. N 0.0140.

Hydrazin und Schwefelwasserstoff.

Da bei der Einwirkung von Schwefel auf überschüssiges Hydrazin u. a. Schwefelwasserstoff entstand, der aber nicht entwich, sondern im Hydrazin gelöst blieb, so mußte angenommen werden, daß dies unter Bildung eines Hydraziniumsulfids geschah. Leitet man Schwefelwasserstoff in Hydrazinhydrat, so findet zwar reichliche Absorption statt, ein fester Körper wird aber nicht erhalten. Dagegen entsteht eine schön kristallisierte Substanz, wenn man wasserfreies Hydrazin

mit wohl getrocknetem Schwefelwasserstoff behandelt. Es tritt zunächst geringe Erwärmung ein, während viel Schwefelwasserstoff absorbiert wird, und plötzlich krystallisiert die ganze Masse zu langen Nadeln, die den Bleikammer-Krystallen ähnlich sind. Diese Masse schließt aber immer noch flüssiges Hydrazin ein, und zwar so fest, daß weiterer Schwefelwasserstoff nicht hinzutreten kann. Quantitative Versuche zeigten aber, daß mehr Schwefelwasserstoff aufgenommen wird, als der Formel $2N_2H_4, H_2S$ entspricht; wenn auch die Zusammensetzung N_2H_4, H_2S nicht ganz erreicht wurde, so ist es doch außer Zweifel, daß diese Verbindung vorlag, und daß die Minderabsorption von Schwefelwasserstoff nur darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil des Hydrazins durch mechanische Umhüllung mit fester Substanz der Reaktion entzogen wird.

Eine weitere Reinigung des Hydraziniumsulfids ist nicht möglich. An die Luft gebracht, zerfließt es beim Aufstreichen auf Ton fast augenblicklich, und auch im Vakuumexsiccator findet die gleiche Zersetzung statt, sogar noch in gesteigertem Maße. Hieraus dürfte hervorgehen, daß das Zerfließen nicht auf Anziehen von Wasser zurückzuführen ist, sondern auf Dissoziation, wobei Schwefelwasserstoff entweicht und das flüssige Hydrazin zurückbleibt. Da die Dissoziationstension des Ammoniumsulfids bereits groß ist, so ist es verständlich, daß diejenige des Hydraziniumsulfids gleichfalls beträchtlich ist. Das Salz wird sich sofort zersetzen, sobald dem entstehenden Schwefelwasserstoff Gelegenheit zum Entweichen gegeben ist.

Es war von einigem Interesse, die Tension des Hydraziniumsulfides zu messen. Dies konnte nicht gut in der Weise ausgeführt werden, daß die schon gebildete Substanz in ein Vakuum eingeführt wurde, da sie ja so außerordentlich zersetzlich ist. Wohl aber ließ sich eine annähernd genaue Bestimmung derart vornehmen, daß zuerst die Verbindung dargestellt und dann in dem Raume, in dem sie sich befand, Vakuum hergestellt wurde. Hierzu wurde folgendermaßen verfahren:

Ein schmales, oben mit Glashahn versehenes Eudiometer wurde mit Quecksilber gefüllt und mittels eines Capillartrichters auf das Quecksilber, das unterhalb des Hahns stand, etwas wasserfreies Hydrazin geschichtet. Nunmehr wurde durch die Hahnbohrung ein dünnes Glasröhrchen geführt, durch das Schwefelwasserstoff in das Hydrazin eingeleitet wurde, bis dieses erstarrt war. Alsdann wurde das Glasrohr entfernt und das Quecksilber bis über die Hahnbohrung gehoben. Hierbei blieb das entstandene feste Salz an den Wänden des Eudiometers haften, während das Quecksilber die noch vorhandene Luft verdrängte. Dann wurde der Hahn geschlossen und durch Senken des Niveauröhres Vakuum hergestellt. Die Größe des Gasdruckes über dem Quecksilber wurde bei verschiedenen Sommertemperaturen gemessen

und hieraus folgende Zahlen erhalten, die zwar keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, deren Fehler aber 5 mm nicht überschreitet, wie durch Vergleichsversuche mit Körpern bekannter Tension im gleichen Apparat ermittelt wurde:

Temperatur	Höhe der Hg-Säule im Apparat	äußerer Barometerstand	Tension der Verbindung
Grad	mm	mm	mm
17	603	716	86
19.5	607	712	105
21.0	590	710	120
24.25	563	717	154
27.0	524	717	193
29.0	477	717	240

Durch Extrapolation geht aus der aus diesen Zahlen konstruierten Kurve hervor, daß die Tension der Verbindung bereits bei etwa 35° 760 mm entspricht.

Hydrazin und andere Schwefelverbindungen.

Schwefeltrioxyd wird durch Hydrazin reduziert. Selbst bei vorzüglichstem Arbeiten gelang es nicht, die beiden Körper in Reaktion zu bringen, ohne daß gleichzeitig Reduktion stattfand. Es wurde z. B. bei möglichst niedriger Temperatur Schwefeltrioxyd ganz langsam und unter Kühlung über ein Porzellanschiffchen geleitet, das Hydrazin enthielt. Die Einwirkung ist unter allen Umständen sehr heftig und erfolgt, wie im allgemeinen Teil bereits dargelegt, unter Bildung von Schwefelsesquioxid, S_2O_3 . Verdünnt man das Hydrazin mit Chloroform, so kommt man ebensowenig zu befriedigenden Resultaten.

Thionylchlorid verhält sich verschieden, je nachdem es in konzentrierter oder in verdünnter Lösung zum Hydrazin gebracht wird. Im ersten Falle wird es reduziert und liefert Schwefel, der dann mit dem überschüssigen Hydrazin in der beschriebenen Weise reagiert. Im letzteren Falle aber erfolgt eine Umsetzung, die jedenfalls zu einem Hydrazide der schwefeligen Säure führt, das nicht zersetzlicher zu sein scheint, als das in der folgenden Abhandlung beschriebene Hydrazid der Schwefelsäure. Es gelang aber bisher nicht, die Verbindung zu isolieren, weder als Benzoylderivat, noch als Verbindung mit einer Base oder einer Säure. Auf die Beschreibung der zahlreichen, zu diesem Zwecke unternommenen Versuche soll daher verzichtet werden.

Sulfurylchlorid liefert mit Hydrazin das Dihydrazid der Schwefelsäure, dessen Beschreibung sich in der folgenden Abhandlung findet.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.