

#### 114. W. Muthmann und E. Seitter: Untersuchungen über den Schwefelstickstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 20. März).

Vor einiger Zeit beschrieb der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Clever<sup>1)</sup> einige Versuche über die Einwirkung von Brom auf Schwefelstickstoff,  $N_4S_4$ , welche ergaben, dass man direct zwei wohl charakterisirte, schön krystallisirte Substanzen erhält, denen die Formeln  $N_4S_4Br_4$  und  $N_4S_4Br_6$  zukommen. Wir theilten damals mit, dass wir beabsichtigten, auch die Einwirkung von Chlor und Jod auf den Schwefelstickstoff näher zu studiren; obwohl diese Untersuchungen noch nicht ganz zum Abschluss gekommen sind, sehen wir uns doch genöthigt, die bis jetzt erhaltenen Resultate kurz zu veröffentlichen, da inzwischen, offenbar durch die erwähnte Publication angeregt, Andreocci<sup>2)</sup> denselben Gegenstand aufgenommen und Einiges darüber publicirt hat.

##### 1. Schwefelstickstofftetrachlorid, $N_4S_4Cl_4$ .

Suspendirt man Schwefelstickstoff in Chloroform und leitet trockenes Chlor ein, so entsteht ein gelber, schön krystallisirender Körper, den schon Demarçay<sup>3)</sup> erhielt und welchem die empirische Formel  $NSCl$  zukommt. Nach Demarçay wäre diese Verbindung mit Thiazylchlorid zu bezeichnen. Man erhält sie bei der Darstellung in Chloroform gelöst, sie scheidet sich beim Eindampfen im Vacuum in gelben Nadelchen ab. Andreocci hat diesen Körper ebenfalls erhalten, denselben analysirt und eine Molecular-Gewichtsbestimmung ausgeführt; die richtige Formel ist  $N_4S_4Cl_4$ . Der Körper entspricht also dem oben erwähnten  $N_4S_4Br_4$ ; auch wir haben diese Substanz dargestellt und nennen dieselbe Schwefelstickstofftetrachlorid. Unsere Analysen bestätigten die angegebene Formel; der Körper ist äusserst zersetzlich und geht namentlich an feuchter Luft sehr schnell in eine schmierige, schwarze Masse über.

##### 2. Thiotriithiazylchlorid, $N_3S_4Cl$ .

Beim Erwärmen von Schwefelstickstoff mit Schwefelchlorür, das man vortheilhaft mit Chloroform verdünnt, entsteht ein schön goldgelbes, krystallinisches Pulver, das sich unter dem Mikroskop als fast einheitlich erwies; es besteht aus gerade auslöschenden, rechtwinkligen Täfelchen, die an den kürzeren Seiten in Folge von Zwillings-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 340.    <sup>2)</sup> Atti d. R. Acc. d. Lincei 1896, 5, 254.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 1880, 91, 854.

bildung fast immer eingekerbt sind. Demarçay, der den Körper zuerst erhielt, giebt die Formel  $N_3S_4Cl$  <sup>1)</sup>. Diese Formel ist richtig; doch konnten wir nach der angegebenen Methode den Körper nie ganz rein erhalten. Es hängt ihm eine amorphe Substanz an, die wir trotz mehrfacher Bemühungen nicht entfernen konnten; Auskochen mit Chloroform und mit Schwefelkohlenstoff führte nicht zum gewünschten Ziele. Die Analysen ergaben ziemlich wechselnde und unbefriedigende Resultate.

In ganz reinem Zustande erhielten wir das Chlorid durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Schwefelstickstoff, eine sehr merkwürdige Reaction, deren Mechanismus uns noch nicht klar ist. Am besten verfährt man in der Weise, dass man 5 g  $N_4S_4$  mit 20 g Acetylchlorid etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflusskühler kocht, es bildet sich so ein intensiv gelbes, ganz einheitliches Krystallpulver, dessen Analyse auf Demarçay's Formel führte:

Analyse: Ber. Procente:	N 20.43,	S 62.28,	Cl 17.28.
Gef. » »	» 20.28, 21.09, »	62.78, 61.91, »	17.09, 18.11.

Das Chloracetyl enthält nach Beendigung der Reaction eine stickstoffhaltige, krystallisirbare organische Substanz, Schmp.  $125^\circ$ , die wir nicht näher untersucht haben; es lag uns hauptsächlich an der Reindarstellung des Schwefelstickstoffderivates.

Das Thiothriazylchlorid besitzt alle von Demarçay angegebenen Eigenschaften und können wir auf dessen Abhandlung verweisen. Eine charakteristische Reaction möchten wir noch erwähnen: Kocht man kurze Zeit mit Alkohol und setzt einige Tropfen alkoholisches Kali zu, so entsteht eine intensiv violett-rothe Färbung, die ziemlich lange anhält und selbst beim Verdünnen mit Wasser nicht sofort verschwindet. Wahrscheinlich bildet sich derselbe Körper, der entsteht, wenn man Stickstoffpentasulfid mit alkoholischem Kali behandelt. Das Chlorid ist fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; nur Essigsäureanhydrid giebt beim Kochen eine rothbraune Lösung; wir vermuthen, dass hierbei Zersetzung eintritt.

Leitet man über das trockene Product Ammoniakgas, so wird dieses zunächst begierig absorbirt; dann erfolgt schon nach wenigen Minuten eine heftige Explosion, die das Rohr zertrümmert, weshalb wir diese Reaction nicht verfolgen konnten. Auch Verdünnen des Ammoniaks mit Luft beeinträchtigt die Reaction wenig. Es wurden nun ca. 2 g Thiothriazylchlorid in Chloroform suspendirt und trockenes Ammoniak eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich unter Bildung eines weiss-gelben unlöslichen Körpers schön orangeroth; der erstere erwies sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen als ein Gemisch von Chlorammonium und Schwefelammonium, während aus dem Filtrat

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1880, 91, 1067.

beim Verdunsten Schwefelstickstoff,  $N_4S_4$ , krystallisirte. Diese Rückbildung des Schwefelstickstoffs aus dem Chlorproduct ist bemerkenswerth, da man eine solche sonst nicht leicht beobachtet.

### 3. Thiotrithiazylnitrat, $N_3S_4NO_3$ .

Diese Verbindung, welche Demarçay in der oben citirten Abhandlung kurz erwähnt, erhält man, indem man das oben beschriebene Chlorid in ganz concentrirter Salpetersäure auflöst und die gelbe Flüssigkeit im Vacuum eindunstet. Es entweichen Chlorverbindungen der Stickoxyde und nach entsprechendem Concentriren der Salpetersäurelösung krystallisirt der gewünschte Körper in prächtigen, schwefelgelben, durchsichtigen, bis 1 cm langen Prismen. Dieselben wurden auf dem Thonteller getrocknet; dabei muss man sehr vorsichtig sein, denn der Körper ist in ganz ausserordentlichem Grade explosiv. Schon bei schwachem Schlag, beim Reiben und beim Erwärmen zersetzt sich die Substanz mit heftigem Knall unter Feuererscheinung. Die Krystalle sind ziemlich luftbeständig, nach einigen Tagen werden sie unter Zersetzung matt und es tritt Geruch nach Stickoxyden und schwefeliger Säure auf. Demarçay's Formel wurde durch unsere Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. für  $N_3S_4O_3$ .

Procente: N 24.14, S 55.17, O 20.69.

Gef. » » 23.82, » 54.50, » 21.68 (Differenz).

In kaltem Wasser löst sich das Nitrat zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die sich jedoch schon nach wenigen Minuten trübt und schliesslich einen amorphen, schwarzen Körper abscheidet, der zum grössten Theil aus Schwefel besteht. In anderen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Essigäther etc. ist die Substanz völlig unlöslich. Beim Kochen mit Alkohol bildet sich unter Zersetzung des Nitrates eine rothe Flüssigkeit.

### Thiotrithiazylbromid, $N_3S_4Br$ .

Dieses Bromid lässt sich ganz wie das Chlorid erhalten; am besten arbeitet man in Schwefelkohlenstofflösung: 2 g Schwefelstickstoff und ca. 10 g Bromschwefel wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und stehen gelassen; nach 12 Stunden hatten sich schön gelbe, kleine Nadeln, unter dem Mikroskop einheitlich, mit gerader Auslöschung abgeschieden, die von Hrn. Dr. A. Clever analysirt wurden.

Analyse: Ber. für  $N_3S_4Br$ .

Procente: N 16.80, S 51.20, Br 32.00.

Gef. » » 16.99, » 51.16, » 32.06.

Die Substanz ist also vollkommen analog dem oben beschriebenen Chloride. Merkwürdig ist, dass in letzterem das Chlor direct durch Brom verdrängt werden kann; bei Behandlung des Körpers  $N_3S_4Cl$  mit Schwefelkohlenstoff und überschüssigem Brom in der Wärme er-

hielten wir ein schön goldgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, das, auf Thonscherben im Vacuum getrocknet, folgende Analysenresultate gab.

Analyse: Ber. für  $N_3S_4Br$ .

Procente: N 16.80, S 51.20, Br 32.00.

Gef. » » 16.92, » 51.48, » 31.63.

In einer früheren Abhandlung <sup>1)</sup> erwähnte der Eine von uns, dass beim Liegen von Schwefelstickstofftetrabromid an der Luft ein bromärmeres Product entsteht, von dem indessen genaue Analysen nicht erhalten werden konnten. Auf Grund von an unreinem Material ausgeführten Analysen vermutheten wir die Formel  $N_4S_3Br_2$ . Dieselbe ist falsch; wir konnten die so erhaltene Substanz mit dem eben beschriebenen Thiotri-thiazylbromid identificiren; es entsteht also auf dem angegebenen Wege der Körper  $N_3S_4Br$ , allerdings nie in analysenreinem Zustande, wie dies ja auch nicht anders zu erwarten war.

Das Bromid bildet in reinem Zustande ein prachtvoll goldgelbes Krystallpulver, an der Luft recht beständig; in verschlossenen Gefässen kann man es wochenlang aufbewahren. Beim Erhitzen im Rohr verpufft es gelinde unter Bildung von Bromdämpfen; später sublimirt Schwefel. Beim Kochen mit Wasser entsteht Bromammonium, Schwefel und Schwefeldioxyd, mit verdünntem Alkali Ammoniak, Bromalkali, Thiosulfat und Sulfid. Auch beim Kochen mit Alkohol tritt völlige Zersetzung ein.

#### Thiotri-thiazyljodid, $N_3S_4J$ .

Dieses Salz erhält man am besten auf folgende Weise: Thiotri-thiazylchlorid wird in Eiswasser aufgelöst und zu dieser Lösung — die höchstens 1—2 Minuten lang klar bleibt — schnell eine eiskalte Jodkaliumlösung im Ueberschuss zugegeben. Es entsteht ein ziegelrother, dicker Niederschlag, den man seiner leichten Zersetzlichkeit wegen auf einem mit Eis umgebenen Trichter absaugen und schnell mit Wasser, Alkohol und Aether waschen muss. Nach dem Trocknen auf Thon im Vacuum ergab die Analyse Folgendes:

Analyse: Ber. für  $N_3S_4J$ .

Procente: N 14.14, S 43.09, J 42.76.

Gef. » » 14.28, » 43.33, » 41.75.

Eigenschaften: Auf dem angegebenen Wege dargestellt, bildet der Körper ein scheinbar amorphes, ziegelrothes Pulver; unter dem Mikroskop sieht man, dass dasselbe aus feinen Krystallnadelchen besteht, die mit dunkel-rubinrother Farbe das Licht durchlassen. Gegen die Luftfeuchtigkeit ist die Substanz merkwürdiger Weise äusserst empfindlich, trotzdem sie aus wässriger Lösung gewonnen wurde; es scheint, dass die Zersetzung, wenn einmal eingeleitet, sich sehr schnell

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 341.

durch die ganze Masse fortsetzt. Wir haben mehrfach beobachtet, dass nach dem Einfüllen des trocknen Körpers in ein **Wägglas ohne** weitere Veranlassung unter **Feuererscheinung und Ausstossung** von Joddämpfen plötzliche **Zersetzung** eintrat. Beim Erhitzen im Rohr tritt lebhaft **Verpuffung** unter Ausstossung von Joddämpfen ein.

Von Wasser, Natronlauge und Ammoniak wird die Substanz in derselben Weise wie das Chlorid und das Bromid zerlegt.

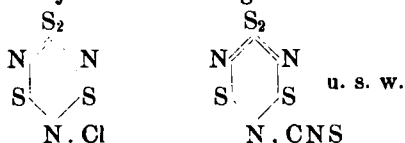
Wie das Bromid, kann man auch das Jodid in der Weise erhalten, dass man auf das Chlorid direct Jod einwirken lässt; wir verwendeten dazu eine methylalkoholische Lösung. Das Chlorid wird bald voluminös und verwandelt sich in die oben beschriebenen, prächtig rubinrothen Nadeln; ganz chlorfrei konnten wir die Substanz auf diesem Wege allerdings nicht erhalten.

#### Thiotriithiazylrhodanid, $N_3S_4CNS$ .

Löst man das Chlorid oder das Nitrat in Eiswasser und setzt eine Rhodankaliumlösung zu, so bildet sich nach kurzer Zeit ein schön krystallisirtes Product, das aus ziemlich grossen, hellbroncefarbenen, lebhaft glänzenden Krystallblättern besteht; unsere Analyse bestätigte obige Formel. Dieses Salz ist völlig luftbeständig und ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, so dass es sich zu einer Molekulargewichtsbestimmung eignet, die wir demnächst auszuführen gedenken.

#### Schlussbemerkung.

Aus obigen Untersuchungen geht zweifellos hervor, dass Schwefel und Stickstoff ein eigenartiges Radical von der Formel  $N_3S_4$  bilden, das genau wie das Ammonium Salze zu bilden vermag, von denen einige, besonders das Nitrat und das Rhodanid, recht beständig sind. Wir vermuthen, dass jenen Salzen folgende Formeln zukommen:



Die Gründe für diese Vermuthung denken wir in einer späteren Abhandlung zu veröffentlichen; wir wollen zunächst unsere Versuche über die beschriebenen Körper vervollständigen. Jedenfalls möchten wir bitten, uns dieses Gebiet, das viel schwierige Vorarbeiten erforderte, noch für einige Zeit zu überlassen.