

243. Otto Ruff und Emil Geisel: Zur Constitution des Schwefelstickstoffs.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. April 1904; vorgetragen von Otto Ruff in der Sitzung vom 8. Februar.)

Seit der Entdeckung des Schwefelstickstoffs bei der Einwirkung von Ammoniak auf das sogen. Schwefeldichlorid durch Gregory im Jahre 1835¹⁾ und Soubeiran (1838)²⁾, und seit der Ermittlung seiner Zusammensetzung als NS durch Fordos und Gelis³⁾ — Laurent nahm fälschlich an, der Schwefelstickstoff enthalte auch Wasserstoff⁴⁾ — haben sich manche Forscher⁵⁾ um die Ermittlung von dessen Constitution vergeblich bemüht, bis Schenck 1896 durch Feststellung der Molekulargrösse des Schwefelstickstoffs als N_4S_4 diesen Bemühungen eine festere Grundlage gab⁶⁾. Die Kenntniss einer Reihe von Derivaten des Schwefelstickstoffs verdanken wir noch den Arbeiten von Andreocci⁷⁾ und Muthmann (1896)⁸⁾.

Für die vorliegende Untersuchung ist vor allem die Arbeit von Schenck etwas eingehender zu berücksichtigen. Schenck hatte bei der Einwirkung von secundären Aminen auf den Schwefelstickstoff das Auftreten von Thiodiaminen von der Form $R_2N.S.NR_2$ beobachtet und nahm an, dass wenigstens beim Piperidin, bei welchem er die Reaction etwas eingehender studirte, der Schwefel seiner ganzen Menge nach in diesem Sinne in Reaction trete. Er schloss daraus, dass eine gegenseitige Bindung von Schwefelatomen im Schwefelstickstoffmolekül nicht anzunehmen sei, da unter solchen Umständen die angegebene Reaction Schwefel auch in anderer Form, als freien Schwefel, als Schwefelwasserstoff oder als Dithiodiamin⁹⁾ hätte ergeben müssen.

Da Schenck ferner bei allen Reductionsversuchen, die er mit dem Schwefelstickstoff vornahm, stets nur Ammoniak, niemals aber Hydrazin beobachtet hatte und ausserdem die Zweierthigkeit des

¹⁾ Journ. de pharm. **21**, 315 u. **22**, 301.

²⁾ Ann. de chim. et de phys. **67**, 71 u. 96.

³⁾ Compt. rend. **31**, 702.

⁴⁾ Quesneville's Revue scientifique et indust. **37**, 208.

⁵⁾ Michaëlis, Zeitschr. für Chem. [2] **6**, 460; Demarçay, Compt. rend. **91**, 854 u. 1066; **92**, 726; Berthelot, Compt. rend. **92**, 1307; Vieille, Bull. soc. chim. **37**, 388—390; Hoitsema, Zeitschr. für phys. Chem. **21**, 146.

⁶⁾ Ann. d. Chem. **290**, 171 ff.

⁷⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. **14**, 246.

⁸⁾ Diese Berichte **29**, 340 [1896]. ⁹⁾ Diese Berichte **28**, 165 [1895].

Schwefels im Schwefelstickstoff seiner Entstehung aus Schwefeldichlorid halber ohne weiteres voraussetzte, so stellte er folgendes Constitutionsschema zur Discussion:



Schenk nahm hierbei dreifache Bindung je zweier Stickstoffatome an, weil er bei seinen Reductionsversuchen das Auftreten von Hydrazin nicht beobachtet hatte, sodann um die Aehnlichkeit des Schwefelstickstoffs mit den Diazokörpern zum Ausdruck zu bringen, welche in der Farbe und Explosivität der Verbindung zu Tage treten sollte.

Nachdem der Eine von uns auf Grund seiner gemeinschaftlich mit Fischer und mit Winterfeld¹⁾ an den Schwefel-Chloriden und -Bromiden ausgeführten Untersuchungen über die Valenz des Schwefels zur Aufstellung der Hypothese gekommen war, dass »der Schwefel in den Verbindungen, in welchen er den entschieden elektropositiveren Theil des Moleküls ausmacht, niemals zwei-, sondern stets vier- oder sechs-werthig ist«, so musste im Schwefelstickstoff, worin der Stickstoff sicher den entschieden elektronegativeren Theil darstellt, die Zweiwerthigkeit des Schwefels gleichfalls bezweifelt werden²⁾.

Mit der Bildung des Schwefelstickstoffs aus dem sogenannten Schwefeldichlorid war dieselbe nicht mehr zu begründen, da nach obigen Untersuchungen¹⁾ Letzteres keine einheitliche chemische Verbindung, sondern eine Lösung von Schwefeltetrachlorid in Schwefelchlorür darstellt, während es ein eigentliches Schwefeldichlorid wahrscheinlich überhaupt nicht giebt.

Die von Schenk zu Gunsten seiner Formel angeführte Analogie des Schwefelstickstoffs bezüglich der Farbe mit den Diazokörpern schien uns ebenfalls nicht zutreffend, da nicht die Diazoverbindungen mit fünfwerthigem, sondern gerade die Azoverbindungen mit 3-werthigem Stickstoff ähnliche Färbungen zeigen. Aber sowohl die Azo- wie die Diazo-Verbindungen lassen sich bei Wahl geeigneter Mittel zu

¹⁾ Diese Berichte 36, 418 u. 2437.

²⁾ Die erwähnte Hypothese lässt auch für das Schwefel-Chlorür und -Bromür, die schon von Carius angenommenen Formeln $\text{S}:\text{S}\text{Cl}_2$ und $\text{S}:\text{S}\text{Br}_2$ richtiger erscheinen, welche Carius aus der Umsetzung des Thionylchlorids mit Phosphorpentasulfid zu Schwefelchlorür gefolgert hat (Ann. d. Chem. 106, 331).

Hydrazinen reduciren, während auch nach unseren eigenen Versuchen sich eine solche Reduction beim Schwefelstickstoff auf keine Weise bewerkstelligen liess.

Diese Erwägungen veranlassten uns, die Versuche zur Ermittlung der Constitution des Schwefelstickstoffs wieder aufzunehmen. Es gelang uns, die Unrichtigkeit der bisher darüber geäußerten Ansichten zu beweisen und die Zahl der möglichen Formeln durch einige interessante neue Beobachtungen erheblich zu beschränken. Wir werden im Folgenden zunächst das experimentelle Ergebniss unserer Versuche 1. über die Bildung des Schwefelstickstoffs, 2. über seine Spaltung mit Chlorwasserstoff, 3. über die Einwirkung von Ammoniak auf denselben, 4. über einige neue Spaltproducte desselben und 5. über seine Verseifung beschreiben, um im Anschluss daran zusammenfassend 6. eine neue Constitutionserklärung desselben zu versuchen.

Experimentelles.

1. Die Bildung des Schwefelstickstoffs.

Das Material für die Darstellung des Schwefelstickstoffs ist das sogen. Schwefeldichlorid. Wie schon erwähnt, hat es sich aber gezeigt, dass dies in der Hauptsache eine Auflösung von Schwefeltetrachlorid und Chlor in Schwefelchlorür ist, und damit waren die bisherigen Speculationen über den Reactionsmechanismus bei der Bildung des Schwefelstickstoffs für die Constitutionserklärung bedeutungslos geworden, soweit sie sich auf ein Schwefeldichlorid stützen.

Es waren also neue Versuche darüber nöthig, wie sich die beiden Gemengtheile des sogen. Schwefeldichlorids einzeln bezüglich ihrer Umwandlung in Schwefelstickstoff verhalten würden.

Da Schwefeltetrachlorid in reinem Zustande nur bei sehr tiefen Temperaturen beständig ist und unter den dadurch nothwendig werdenden, ganz veränderten Versuchsbedingungen ein Experiment dieser Art seine Beweiskraft einbüßen würde, so unterliessen wir es, mit diesem eingehendere Versuche zu machen. Wir verarbeiteten einen Chlorschwefel mit 69.13 pCt. Chlor auf Schwefelstickstoff und folgten dabei in der Hauptsache den Angaben von Schenck¹⁾. Es gelang uns jedoch, durch Anwendung eines Soxhlet'schen Extractionsapparates an der Stelle, wo es sich um die Trennung des Schwefelstickstoffs von dem gleichzeitig vorhandenen Schwefel handelt, und durch rationelle Aufarbeitung der Mutterlaugen den entstandenen Schwefelstickstoff auch fast vollständig und in reinem Zustand zu gewinnen

¹⁾ loc. cit.

und damit die Ausbeute um 15—20 pCt. zu verbessern. Sie betrug auf 250 g sogenanntes Schwefeldichlorid 42—43 g Schwefelstickstoff.

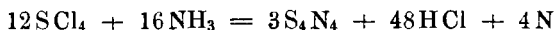
Würde der verwendete Chlorschwefel sich quantitativ entsprechend der Gleichung



also als Schwefeldichlorid umsetzen, so mussten aus 250 g Chlorschwefel ca. 75 g Schwefelstickstoff gebildet werden. Betrachtet man den verwendeten Chlorschwefel aber etwa als



worin das Schwefeltetrachlorid zum grösseren Theile in Schwefelchlorür und Chlor dissociirt ist, so müssten, wenn das Tetrachlorid allein an der Reaction betheiligt ist, nach der Gleichung:



ca. 37 g Schwefelstickstoff entstehen; in Wirklichkeit wurden aber 42—43 g erhalten. Der Ueberschuss von ca. 6 g ist jedenfalls zum Theil auf Rechnung des Schwefelchlorürs zu setzen; denn 250 g Schwefelchlorür (frisch destillirt) ergaben für sich allein genau so wie obiges Dichlorid verarbeitet, 8 g Schwefelstickstoff neben 60 g Schwefel.

Da Schwefelstickstoff, Schwefel, Ammoniumchlorid und etwas Stickstoff aber durchaus nicht die einzigen Reactionsproducte der Einwirkung von Chlorschwefel (69 pCt. Cl) und Ammoniak sind, sondern — allerdings in geringer Menge — auch noch andere schwefelhaltige, in Wasser lösliche Producte entstehen, so lässt sich das Resultat dieser Ausbeutebestimmungen lediglich so zusammenfassen, dass die erzielbaren Ausbeuten an Schwefelstickstoff weniger mit der Annahme im Einklang stehen, dass es aus Schwefeldichlorid hervorgehe, als mit der neuen, dass sich vor allem das Tetrachlorid an dessen Bildung betheilige.

2. Spaltung des Schwefelstickstoffs mit Chlorwasserstoff.

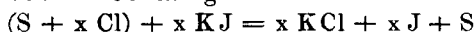
Leitet man trocknes Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelstickstoff, so erhält man ein braunes, nicht einheitliches Pulver, das sich im Vacuum nicht verändert.

Condensirt man über Schwefelstickstoff eine zur völligen Zersetzung ungenügende Menge trockner Salzsäure, so wird diese vollständig aufgenommen.

Condensirt man das 3—4-fache Volumen Salzsäure über Schwefelstickstoff, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur ein plötzliches Aufkochen der Masse ein, und nach dem Oeffnen des Rohres macht sich der Geruch nach Chlorschwefel bemerkbar. Druck ist nicht vorhanden, freier Stickstoff also auch nicht gebildet worden.

Eine Bestimmung des gebildeten Ammoniaks wies auf folgende Gleichung hin: $N_4S_4 + 12HCl = 4NH_3 + \underline{4S + 12Cl}$ (1.84 g N_4S_4 lieferten 0.689 g NH_3 (Ber. 0.680 g).

Zur vorläufigen Ermittlung des gebildeten, z. Th. an Schwefel gebundenen Chlors wurde die abdunstende Salzsäure durch eiskalte gesättigte Jodkaliumlösung geleitet und der zurückbleibende Chlorschwefel mit ebensolcher Lösung geschüttelt. Wir fanden dabei auf 2 g Schwefelstickstoff 14.71 g Jod, d. h. auf ein Mol. S_4N_4 nahezu 12 At. Chlor (ber. 16.5 g Jod). Wir machten dabei aber die Beobachtung, dass sich Chlorschwefel mit bekanntem Chlorgehalt um so vollständiger nach der Gleichung:

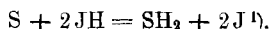


umsetzen lässt, je concentrirter und kälter die Jodkaliumlösung ist. Bei verdünnter Jodkaliumlösung bilden sich unter Verlust von Jod erhebliche Mengen Thionsäuren.

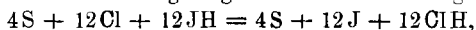
Da es uns darauf ankam, die Menge des gebildeten Chlors exact zu bestimmen, um daraus sichere Rückschlüsse auf die Valenzverhältnisse des Schwefels im Schwefelstickstoff ziehen zu können, so arbeiteten wir, unsere obige Beobachtung weiter verfolgend, für diesen Zweck nachstehendes Verfahren aus, welches sich von dem oben geschilderten vor allem durch die Verwendung wasserfreier Jodwasserstoffsäure unterscheidet.

Es wurden über einer abgewogenen Menge Schwefelstickstoff in einem gewöhnlichen Schiessrohr mit Hülfe von flüssiger Luft einige ccm scharf getrockneten Chlorwasserstoffs condensirt, das Rohr wurde alsdann verschlossen, worauf bei Zimmertemperatur die Reaction eintrat. Nunmehr wurde das Rohr wieder mit flüssiger Luft abgekühlt, geöffnet, die Luft daraus durch einen Wasserstoffstrom verdrängt und, nachdem mit Hülfe des gleichen Wasserstoffstromes einige ccm trockenen und jodfreien Jodwasserstoffs unter möglichster Vermeidung von Kautschukverbindungen dazu gebracht und condensirt waren, wurde das Rohr wiederum verschlossen. Wenn das Rohr dann wieder Zimmertemperatur angenommen hatte, war die Reaction zwischen dem Schwefelstickstoff und Chlorwasserstoff einerseits und dem Jodwasserstoff andererseits vollendet.

Es ist hierbei zu bemerken, dass trockner Jodwasserstoff mit Schwefel unter Jodabscheidung und Bildung von Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung reagirt:



Und da bei obiger Umsetzung der Jodwasserstoff mit dem Chlorschwefel zunächst unter Schwefelabscheidung reagirt nach der Gleichung:



so musste im vorliegenden Falle diesem Umstande Rechnung getragen werden und eine dem aus dem überschüssigen Jodwasserstoff und dem gebildeten

¹⁾ Amer. chem. Journ. 18, 101.

Schwefel entstandenen Schwefelwasserstoff äquivalente Jodmenge von dem Endresultat abgezogen werden.

Nach dem Abkühlen und Öffnen des Rohres, welches niemals Ueberdruck zeigte, leiteten wir die beim Aufthauen abziehenden Gase (HCl , HJ und H_2S) zugleich mit Wasserstoff der Reihe nach erst durch einen Siedekolben mit Wasser, um Jodwasserstoff und Chlorwasserstoff zurückzubalten, und dann durch zwei Gefässe mit essigsaurer Bleiacetatlösung, um den Schwefelwasserstoff aufzufangen. Schliesslich liessen wir direct aus dem Siedekolben wässrige Flüssigkeit in das Schiessrohr zurücksteigen, wobei der darin befindliche Rest von Schwefelwasserstoff wieder umgekehrt mit dem abgeschiedenen Jod reagirte. Der andere, noch in der in dem Siedekolben befindlichen Flüssigkeit gelöste Theil des Schwefelwasserstoffs wurde daraus direct unter Durchleiten des Wasserstoffstromes ebenfalls in die Bleiacetatlösung herübergekocht, wobei wir es bei langsamem Erhitzen leicht erreichen konnten, dass aller Schwefelwasserstoff bereits in dem ersten Gefässe von der Bleilösung absorbirt wurde. Es musste auch darauf geachtet werden, dass hierbei nicht zu weit eingekocht wurde, damit kein Chlor- oder Jod-Wasserstoff aus dem Siedekolben in die Bleilösung gelangte.

Das abgeschiedene Bleisulfid wurde direct gewogen.

Bei der Titration des Jodes, welches in dem Schiessrohr zurückblieb, machte sich die Störung bemerkbar, dass der bei der Reaction zwischen dem Chlorschwefel und dem Jodwasserstoff zugleich mit dem Jod abgeschiedene Schwefel einen Theil des Jodes umschloss und der Titration entzog. Diesem Uebelstande wurde in der Weise abgeholfen, dass der ganze Inhalt des Schiessrohres, nachdem das Wasser zurückgestiegen war, in einen Schütteltrichter mit etwas Jodkaliumlösung gebracht, mit Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt wurde, um den Schwefel zu lösen, und dann gleich in dem Trichter unter kräftigem Schütteln das Jod titirt wurde.

So complicirt diese Art einer Chlorbestimmung auch erscheint, so gelang es doch schliesslich nach einiger Uebung, eine Spaltung des Schwefelstickstoffs sammt der Analyse in einem Tage auszuführen, und diese Methode leistete auch später, wie noch gezeigt werden wird, bei der Untersuchung von Abkömmlingen des Schwefelstickstoffs vorzügliche Dienste und ist für ähnliche Fälle wohl zu empfehlen.

Um festzustellen, ob in einem Gemenge von Chlor und Chlorschwefel sich die gesammte Chlormenge, wie wir erwarteten, thatsächlich auch quantitativ in der oben beschriebenen Weise zu erkennen giebt, und zugleich, um das eben auseinandergesetzte Analysenverfahren hinsichtlich seiner Genauigkeit zu prüfen, wurden 2 Parallelbestimmungen in der gleichen Weise ausgeführt mit einem Chlorschwefel, dessen Chlorgehalt insgesamt sich auf 69.13 pCt. belief, wie eine directe Chlorbestimmung nach Carius ergab. Unsere Methode lieferte die Werthe 69.83 pCt. bzw. 70.1 pCt. Cl, wodurch erwiesen ist, dass sie für unsere Zwecke reichlich genau arbeitet. Die hier wie später bei der Spaltung des Schwefelstickstoffs ein wenig zu gross gefundenen Resultate erklären sich dadurch, dass an einer Stelle des Apparates, wo eine kurze Kautschukverbindung nicht zu umgehen war, der überschüssige Jod-

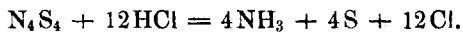
wasserstoff eine geringe Menge Jod abschied, welche einen Fehler von ca. 1 pCt. veranlasste.

Analyse des aus Schwefelstickstoff und Salzsäure erhaltenen Spaltungsproductes.

Angewandt wurden:	0.6325 g N_4S_4 ,
zur Titration des J verbraucht:	479.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Lösung,
abgeschieden durch H_2S :	0.7673 g PbS ,
welche entsprechen:	64.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Lösung.

Diese sind abzuziehen. Es bleibt also ein Jodwerth von 415.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Lösung, welche 5.2756 g J entsprechen. Das sind also 12 J (bezw. 12 Cl) auf 1 N_4S_4 (ber. auf 0.6325 g N_4S_4 : 5.239 g J).

Der Schwefel ist im Schwefelstickstoff also mit insgesamt mindestens 12 positiven Valenzen bethätigt, womit die oben angeführte Spaltungsgleichung sich bestätigt:



3. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelstickstoff.

Eine Reihe von Versuchen gründete sich auf die Beobachtung, dass der Schwefelstickstoff sowohl reichliche Mengen von gasförmigem Ammoniak zu absorbiren vermag, als auch in verflüssigtem, wasserfreiem Ammoniak sich leicht und in erheblichen Quantitäten auflöst.

Condensirt man Ammoniak mit Hülfe von flüssiger Luft über Schwefelstickstoff (dieser färbt sich bei starker Abkühlung hellgelb), so findet zunächst eine Einwirkung nicht statt. Erst wenn die Temperatur auf etwa -40° gestiegen ist, beginnt der Schwefelstickstoff sich in dem Ammoniak mit bordeauxrother Farbe zu lösen. Lässt man, nachdem die Auflösung in dem verschlossenen Rohre vollständig geworden ist, das Ammoniak wieder entweichen, so hinterbleibt eine harte, braunrothe, in Wasser leicht lösliche Masse, die sich an der Luft unter Ammoniak-Verlust rasch schwarz färbt. Diese Farbe macht jedoch bald wieder einer orangerother Platz. Das erstgenannte braunrothe Product wird beim Aufbewahren (am besten in seiner eigenen Ammoniakatmosphäre) etwas heller, und sein Bestreben, sich an der Luft zu verfärben, wird sehr träge. (Selbst ein feuchter Sauerstoffstrom blieb bei $+40^\circ$ fast ohne Erfolg.) Zwischen 60° und 70° färbt es sich braun und geht bei 100° langsam, über 120° schnell wieder in Schwefelstickstoff über, desgleichen das braunrothe und das schwarze Product.

Bei 0° ist der braunrothe Körper im Vacuum beständig. Auf diese Weise zur Constanz gebracht, färbt er sich, wenn man die Temperatur bis auf 20° steigen lässt, im Vacuum allmählich grün,

wobei er 7.38 pCt. an Gewicht verliert. (0.7487 g verlieren 0.0553 g.) Der grüne Rückstand besteht aus nicht ganz reinem Schwefelstickstoff. Bei der Analyse wurden gefunden:

I. 29.75 pCt. N, II. 30.34 pCt. N (ber. 30.43 pCt. N).

Erhitzt man die absolut-ammoniakalische Lösung des Schwefelstickstoffs, in einem Rohre eingeschlossen, mehrere Stunden auf 100° , so erhält man eine tief blauviolette Lösung, welche beim Abdunsten des Ammoniaks den gesammten Schwefel des angewandten Schwefelstickstoffs abscheidet. (Aus 2.9 g N_4S_4 wurden erhalten 2.03 g S, ber. 2.02 g.) Der dabei freigewordene Stickstoff giebt sich beim Oeffnen des Rohres durch einen starken Ueberdruck zu erkennen. (Das Rohr wurde beim Oeffnen stets auf die gleiche Temperatur gebracht, bei der es auch geschlossen worden war.)

Analysen der Schwefelstickstoff-Ammoniak-Producte.

a) Das frische, orangerothe Product wurde im Wasserstoffstrom auf 120° erhitzt und das entweichende Ammoniak bestimmt.

0.6083 g lieferten 0.0935 g $NH_3 = 15.32$ pCt.;

d. h. 1 N_4S_4 ist in dieser Verbindung mit 2 NH_3 vereinigt (ber. 15.6 pCt. NH_3). In dem Rohre, das zu diesem Versuche benutzt wurde, fanden sich im oberen Theile geringe Mengen, eines theils rothen, theils grünen Sublimats. Der gesammte Gewichtsverlust der Apparatur betrug 0.1575 g.

b) Die gleiche Verbindung wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Wasserstoffstrome zur Gewichtconstanz gebracht. (Sie war einige Tage im geschlossenen Rohr aufbewahrt worden, und das Rohr zeigte beim Oeffnen Druck!) Beim Ueberleiten von trockenem Wasserstoff färbte sich die Masse grün. Nach etwa 40 Stunden war die Constanz erreicht.

0.5260 g verloren an Gewicht 0.0853 g = 16.21 pCt.

0.2206 g des grünen Rückstandes ergaben bei der Analyse 59.2 ccm N (19° , 759 mm). Gefunden wurden also 31.00 pCt. N (ber. auf N_4S_4 : 30.44 pCt. N).

c) Das Schwefelstickstoff-Ammoniak-Product wurde nach dem Abdunsten des als Lösungsmittel dienenden Ammoniaks einige Tage im zugeschmolzenen Rohre, dann einige Tage im verkorkten und wieder einige Tage im zugeschmolzenen Rohre aufbewahrt. Beim Oeffnen zeigte sich wiederum Druck! Der Körper, welcher inzwischen hellgelb geworden war, wurde in einem Luftstrom zur Constanz gebracht, wobei er sich wieder etwas dunkler orange färbte. Dabei verloren 0.9233 g 0.0413 g = 4.47 pCt. an Gewicht.

0.1844 g des orangerothern Rückstandes ergaben bei der Analyse 51.4 ccm N (19° , 766 mm). Gefunden wurden also 32.5 pCt. N (ber. auf N_4S_4 : 30.44 pCt.).

d) Eine Lösung von Schwefelstickstoff in verflüssigtem Ammoniak wurde 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, dann wie vorher im Wasserstoffstrom zur Constanz gebracht. Es hinterblieb wieder ein dunkelgrün gefärbter Rückstand.

0.4686 g davon verloren 0.0560 g = 11.9 pCt. an Gewicht.

Die Analyse des nunmehr erhaltenen Rückstandes zeigte folgendes Resultat:

0.1704 g Sbst.: 45.7 ccm N (19°, 765 mm), d. h. 31.33 pCt. N.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Schwefelstickstoff bis zu 2 Molekülen Ammoniak aufzunehmen vermag, und lose Verbindungen damit bildet, welche bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur bereits eine erhebliche Ammoniak-tension zeigen und bei genügend langer Behandlung alles Ammoniak wieder abgeben, wobei Schwefelstickstoff zurückgebildet wird. Geschieht die Behandlung bei höherer Temperatur, so erleidet Letzterer zum Theil zugleich Zersetzungen, die die verschiedenen erwähnten Sublimationsproducte liefern.

4. Einige neue Spaltproducte des Schwefelstickstoffs.

Die in Abschnitt 3 erwähnte Lösung von Schwefelstickstoff in verflüssigtem, wasserfreiem Ammoniak giebt mit einigen in dem gleichen Lösungsmittel löslichen Metalljodiden schön krystallinische und lebhaft gefärbte Fällungen.

Diese Niederschläge wurden unter Verwendung von in der Mitte verengten und mit einem Wattefilter versehenen Filtrirschiesröhren¹⁾ in der Weise erzeugt, dass auf den im unteren Theile der Röhre befindlichen Schwefelstickstoff Ammoniak condensirt und nach dem Zuschmelzen das im oberen Theile auf der Filterwatte liegende Metallsalz heruntergelöst und so mit der Schwefelstickstoff-Ammoniaklösung vereinigt wurde. In dem umgedrehten Rohre wurden dann die abgetrennten Niederschläge nach einigen Stunden abfiltrirt und ausgewaschen, wobei die Temperatur wegen der Zersetzlichkeit der Substanzen +30° nicht übersteigen durfte.

a) Schwefelstickstoff und Bleijodid.

Das zu dieser Reaction erforderliche Bleijodid musste aus Wasser umkrystallisirt werden, um ein einheitliches und analysenreines Reactionsproduct zu ergeben.

Die besten Ausbeuten wurden aus 1 Mol. N_4S_4 + 1 Mol. PbJ_2 in nicht zu concentrirter Lösung erhalten: 3 g N_4S_4 + 7.5 g PbJ_2 mit ca. 15 ccm NH_3 ergaben 2.35 g eines in schön ausgebildeten, olivgrünen Prismen krystallisirenden Niederschlages. (In concentrirter Lösung erscheint ein Niederschlag von röthlicher Farbe, die aber beim Auswaschen ebenfalls in oliv übergeht.) Das grüne Product wechselt an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure rasch seine

¹⁾ Stock und Blix, diese Berichte 34, 3042 [1901].

Farbe und wird schön hellorange, ohne sein Gewicht dabei erheblich zu verändern.

Der Körper ist an der Luft oder im Vacuum sehr beständig. In keinem Lösungsmittel ist er ohne Zersetzung löslich, sodass eine Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem oder ebullioskopischem Wege nicht möglich war. Mit verdünnten Säuren wird er schwarz, dann rasch mit Ammoniak übergossen, wieder orangeroth. Nach längerer Einwirkung von Säuren tritt Letzteres nicht mehr ein. Beim Kochen mit Salzsäure wird schweflige Säure bemerkbar.

Die qualitative Probe zeigte Pb, S, N und H als Bestandtheile des neuen Körpers an. Bei raschem Erhitzen verpufft er mit schwacher Flamme unter Abscheidung von Bleisulfid. Mit rauchender Salpetersäure explodirt er heftig unter Feuererscheinung, nicht durch Schlag. Bei sehr vorsichtigem Erwärmen verliert er zuerst Ammoniak, dann Ammoniak und Stickstoff, während er sich allmählich dunkler und schliesslich schwarz färbt. Zum Schluss bleiben Bleisulfid und Schwefel zurück, während im oberen Theile des Rohres zuweilen noch eine geringe Menge eines röthlichen Sublimates beobachtet wurde.

Besonders vorsichtig und langsam muss das Erwärmen zwischen 120° und 160° geschehen, sonst tritt — gewöhnlich gegen 140° — eine äusserst heftige und gefährliche Explosion ein. Ueber 180° ist die Zersetzung vollendet.

Diese complicirten Verhältnisse machten natürlich Schmelzpunkt- und dergl. Bestimmungen unmöglich. Das specifische Gewicht des Körpers wurde zu 3.376 gefunden.

Quantitative Analyse des im Exsiccator über Schwefelsäure zur Constanz gebrachten Productes.

In gewöhnlicher Weise das Blei mit Hilfe eines Chlorstromes vom Schwefel zu trennen, ging nicht an, da das Chlor selbst nach stundenlanger Einwirkung den Körper in der Kälte kaum merklich angriff, beim Erwärmen aber plötzlich eine heftige Explosion eintrat. Blei und Schwefel wurden also in besonderen Portionen bestimmt, das Blei durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure im Oxydationstiegel und Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure, der Schwefel durch Glühen der Substanz mit einem Gemisch von Quecksilberoxyd und Soda und Fällung als Baryumsulfat.

Stickstoff und Wasserstoff wurden nach den Methoden der organischen Elementaranalyse bestimmt. Das Ergebniss der Analyse wies dem neuen Stoff die empirische Formel $PbN_3S_2H_3$ zu.

Ber. Pb 65.51, S 20.25, N 13.29, H 0.95.
 Gef. » 64.94, » 20.04, » 12.78, » —
 » 65.81, » 19.91, » 13.17, » 1.00.
 » 65.37, » 20.13, » 13.04, » 0.81.

Das Verhalten dieses Körpers beim Erhitzen und beim Behandeln mit verdünnten Säuren, wobei er zuerst nur Ammoniak abgibt und dann in jenes gegen 140° heftig explodirende, schwarze Product übergeht, deutet darauf hin, dass der Körper 1 NH_3 lose gebunden als Krystallammoniak enthält und demnach als $\text{PbN}_2\text{S}_2 + 1 \text{NH}_3$ anzusprechen ist, während dem schwarzen Producte dann die Zusammensetzung PbN_2S_2 zukäme.

Auf Grund seiner sonstigen, weiter unten beschriebenen Eigenschaften werden wir diesen Körper als »Dithiodiimidblei« bezeichnen.

Allein es ist zu bemerken, dass es auf keine Weise gelang, dem ursprünglichen Producte sein Ammoniak völlig zu entziehen, ohne dass gleichzeitig weitergehende Zersetzungen unter Bildung von freiem Stickstoff und Schwefel oder Explosionen eingetreten wären.

Versuche, durch vorsichtiges Erhitzen im Kohlensäure- oder Wasserstoff-Strome oder durch Einwirkung von verdünnten Säuren den Stickstoff und das Ammoniak gesondert zu bestimmen, zeigten je nach der Temperatur und der Dauer des Erhitzens bzw. je nach der Dauer der Einwirkung der Säure ganz wechselnde Ergebnisse, nämlich freien Stickstoff von 5.13—12.62 pCt., Ammoniak von 6.4—11.1 pCt., wobei je nach den Umständen noch weisse oder gelbe bis gelbrothe Sublimationsproducte zu bemerken waren.

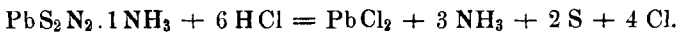
Spaltung des Dithiodiimidbleis mit Salzsäure.

Beim Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über die neue Bleiverbindung tritt nach einiger Zeit der Geruch von Chlorschwefel auf. Schwärzung tritt dabei nicht ein. Es wird also kein Bleisulfid gebildet, auch ist das entweichende Gas frei von Schwefelwasserstoff.

Um eine durchgreifende Spaltung mit Salzsäure zu erreichen, wurde die Bleiverbindung in genau der gleichen Weise mit Salzsäure und dann das Reactionsproduct mit Jodwasserstoff behandelt, wie es bei der Spaltung des Schwefelstickstoffs mit Salzsäure, S. 1577, beschrieben wurde.

Das Blei ging zunächst in Chlorblei und dann in Jodblei über. Im übrigen verlief die Reaction so wie beim Schwefelstickstoff selber, indem nämlich der Stickstoff quantitativ in Ammoniak, der Schwefel in Chlorschwefel übergeführt wurde.

Während der Schwefelstickstoff 12 Atome Jod bei der Analyse lieferte, zeigte sich hier eine Abscheidung von 4 Atomen entsprechend der Zersetzungsgleichung:



Diese Gleichung wurde durch folgende Analyse ermittelt:

Angewandt wurden: 0.4303 g $\text{PbN}_2\text{S}_2\cdot\text{NH}_3$,
 zur Titration des Jods verbraucht: 94.0 ccm $\frac{n}{10}$ -Lösung,
 abgetrennt durch H_2S : 0.4831 g PbS,
 welche entsprechen: 40.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Lösung.

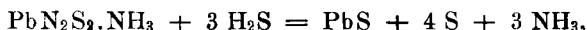
Diese sind abzuziehen. Es bleibt also ein Jodwerth von 53.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Lösung, welche 0.6794 g J entsprechen (ber. für 4 J (bezw. 4 Cl) auf 1 $\text{PbN}_2\text{S}_2\cdot\text{NH}_3$: 0.6913 g J).

Die beiden, in dem Dithiodiimidblei enthaltenen Schwefelatome zeigen also zusammen vier bei der Spaltung mit Salzsäure sich bethätigende elektropositive Valenzen.

Spaltung des Dithiodiimidbleis mit Schwefelwasserstoff.

Die Einwirkung von trockenem, gasförmigem Schwefelwasserstoff auf die Verbindung giebt sich durch Schwärzung des Körpers und durch Schwefelabscheidung zu erkennen, bleibt aber nur oberflächlich.

Vollständig verläuft die Zersetzung in folgendem Sinne:



wenn man in einem verschlossenen Rohre vollkommenen trocknen und luftfreien condensirten Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur etwa 24 Stunden lang einwirken lässt.

Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich kein Druck, ein Zeichen dafür, dass kein freier Stickstoff gebildet wird. Bevor der Schwefelwasserstoff nach dem Oeffnen des Rohres noch völlig verdunstet war, wurde zu dem Reactionsrückstand vorsichtig verdünnte Essigsäure gegeben, damit kein Ammoniak verloren ging. Aus dem Rückstande wurde das Ammoniumacetat mit Wasser und der Schwefel mit Schwefelkohlenstoff extrahirt.

Angewandt wurden 0.9773 g $\text{PbN}_2\text{S}_2\cdot\text{NH}_3$.

Ber. 0.7391 g PbS, 0.3958 g S, 0.1575 g NH_3 .

Gef. 0.7460 g » 0.3915 g » 0.1545 g »

Dieser Versuch wurde ausgeführt, um die der Bleiverbindung zu Grunde liegende Säure zu erhalten; es zeigte sich jedoch, dass diese auch bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff nicht beständig ist, sondern in der beschriebenen Weise weiter zerlegt wird.

Spaltung des Dithiodiimidbleis mit Jodäthyl.

Kocht man die Bleiverbindung mit Jodäthyl am Rückflusskühler, so tritt schon nach kurzer Zeit der Geruch nach Aethylsulfid auf. Diäthylsulfat hat die gleiche Wirkung.

Nach 12-stündigem Erhitzen des Dithiodiimidbleis (1 Mol.) auf 100° im Schüttelschiessofen mit Jodäthyl (4 Mol.) war das Blei quantitativ in Bleijodid übergegangen. Das Uebrige war in eine schmierige Masse verwandelt, in der neben dem überschüssigen Jodäthyl nach dem Extrahiren mit absolu-

tem Alkohol nur Aethylsulfid, $(C_2H_5)_2S$, mit Sicherheit sowohl durch den Geruch als auch durch die Reaction mit Quecksilberchlorid nachzuweisen war. Ein Theil blieb als unlösliches Harz zurück. Das Rohr zeigte beim Oeffnen keinen Druck, freier Stickstoff war also jedenfalls nicht gebildet worden.

Von der Aufstellung einer Reaktionsgleichung für diese Spaltung wurde vorläufig abgesehen. Von Werth schien für's erste nur die Beobachtung, dass Bleijodid, aber kein Bleisulfid gebildet wird.

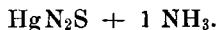
b) Schwefelstickstoff und Quecksilberjodid.

Wenn man eine absolut-ammoniakalische Schwefelstickstofflösung in der gleichen Weise, wie es oben für Bleijodid beschrieben ist, mit Quecksilberjodid behandelt, so erhält man einen hellgelben, schön krystallinischen Körper, welcher an der Luft vorübergehend hellorange-roth und dann wieder hellgelb wird. Es ist bei der Darstellung dieser Verbindung besonders darauf zu achten, dass die Lösung nicht concentrirt ist, da der Niederschlag sich sonst leicht schwärzt und zersetzt. Die besten Ausbeuten lieferten 1 Mol. N_4S_4 + 2 Mol. HgJ_2 .

2 g N_4S_4 + 10 g HgJ_2 ergaben mit ca. 15 ccm Ammoniak 2.3 g des neuen Productes. Dieser Körper, welcher Hg, S, N und H enthält, ist in seinem ganzen äusseren Verhalten dem vorher beschriebenen Bleischwefelstickstoff vollkommen analog. Alle dort angeführten qualitativen Reactionen giebt die Quecksilberverbindung der Reihe nach in der gleichen Weise.

Ihr specifisches Gewicht ist 4.299.

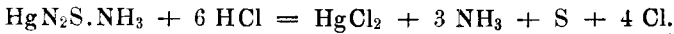
Dis quantitative Analyse ergab jedoch das höchst merkwürdige Resultat, dass das Molekül der Quecksilberverbindung 1 Atom Schwefel weniger enthält, sonst aber bezüglich seines Metall-, Stickstoff- und Wasserstoff-Gehaltes der Bleiverbindung entspricht. Es kommt ihr die empirische Formel zu:



Der Körper, den wir als »Thiodiimidquecksilber« bezeichnen werden, wurde zur Bestimmung des Quecksilbers und Schwefels zuerst mit verdünnter dann mit rauchender Salpetersäure behandelt, bis alles oxydirt war, worauf der Schwefel als Baryumsulfat, das Quecksilber als Quecksilbersulfid gefällt und gewogen wurden. Stickstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennung bestimmt, wobei zu der Wasserstoffbestimmung ausser einer reducirten Kupferspirale noch eine 5 cm lange Goldschaumschicht in den vordersten Theil der Röhre gebracht wurde, um zu verhüten, dass Quecksilber mit in den Chlorcalciumapparat destillirte.

Ber. Hg 72.20, S 11.55, N 15.16, H 1.08.
 Gef. » 70.74, 71.83, » 10.91, 11.33, » 15.35, 15.04, » — 1.12.

Die Spaltungen des Thiodiimidquecksilbers mit Salzsäure und mit Schwefelwasserstoff wurden in der gleichen Weise wie bei der Bleiverbindung durchgeführt. Die Salzsäurespaltung führte zu der Gleichung:



Angewandt wurden: 0.6264 g $\text{HgN}_2\text{S}\cdot\text{NH}_3$,
zur Titration des Jods verbraucht: 113.6 ccm $\frac{n}{10}$ -Lösung,
abgeschieden durch H_2S : 0.2784 g PbS ,
welche entsprechen: 23.3 ccm $\frac{n}{10}$ -Lösung.

Diese sind abzuziehen. Es bleibt also ein Jodwerth von 90.3 ccm $\frac{n}{10}$ -Lösung, welche 1.147 g J entsprechen (ber. für 4 J bezw. 4 Cl auf 1 $\text{HgN}_2\text{S}\cdot\text{NH}_3$: 1.149 g J).

Das eine Schwefelatom des Thiodiimidquecksilbers bethätigt sich also bei der Spaltung mit Chlorwasserstoff mit vier elektropositiven Valenzen.

Die Schwefelwasserstoffspaltung ergab die Gleichung:

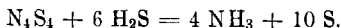


Angewandt wurden 0.7300 g $\text{HgN}_2\text{S}\cdot\text{NH}_3$.

Ber. HgS 0.6114 g, S 0.2535 g, NH_3 0.1344 g.
Gef. » 0.6259 » » 0.2454 » » 0.1339 »¹⁾.

Die Thatsache, dass die Blei- und Quecksilber-Verbindung ihrer Zusammensetzung nach die Salze zweier verschiedener Säuretypen darstellen, legte den Gedanken nahe, dass der Schwefelstickstoff durch Ammoniak dementsprechend in zwei verschiedene Spaltungsstücke zerfällt, deren eines eine unlösliche Blei-, deren anderes aber eine unlösliche Quecksilber-Verbindung liefert. Um dies festzustellen, wurde der Versuch gemacht, aus der von der Bleiverbindung abfiltrirten, absolut-ammoniakalischen Mutterlauge mit Quecksilberjodid noch einmal einen Niederschlag, nämlich die Quecksilberverbindung, zu erhalten. Es wurde also, nachdem die Bleiverbindung abfiltrirt war, das Rohr geöffnet, der Niederschlag herausgenommen, an seine Stelle Quecksilberjodid gebracht, das Rohr wieder verschlossen, das Salz aufgelöst und die Lösung mit der ersten Mutterlauge vereinigt. Und in der That fiel auf's neue ein Niederschlag aus, der an Quantität sowohl die zuerst abgeschiedene Bleiverbindung wie auch die aus Quecksilber-

¹⁾ Es lag nahe, eine solche Schwefelwasserstoffspaltung auch mit dem Schwefelstickstoff selber auszuführen. Sie wurde von uns auch versucht. Es bildete sich dabei Schwefel und Ammoniak, kein freier Stickstoff, jedoch blieb auch nach zweitägiger Einwirkung des Schwefelwasserstoffs die Reaction unvollständig, indem noch immer unveränderter Schwefelstickstoff in dem Rohre zurückblieb. Wahrscheinlich verläuft die Reaction auch hier nach der Gleichung:



jodid und Schwefelstickstoff direct erhaltene Quecksilberverbindung bedeutend übertraf:

2 g Schwefelstickstoff lieferten, nachdem die daraus mit 5 g Bleijodid abgeschiedenen 1.7 g der Bleiverbindung abfiltrirt waren, nach dem Zusatz von 10 g Quecksilberjodid zu der Mutterlauge, noch 3.4 g eines Niederschlages, welcher zu ca. $\frac{2}{3}$ aus dem oben beschriebenen Thiodiimidquecksilber, zu $\frac{1}{3}$ aus dem Dithiodiimidblei bestand. (0.4836 g des Gemisches enthielten 0.1514 g $\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$.)

In gleicher Weise wurde auch umgekehrt die von der primär erhaltenen Quecksilberverbindung abfiltrirte Mutterlauge nunmehr mit Bleijodid behandelt. Das Resultat entsprach ebenfalls den gehegten Erwartungen. Es fiel auf's neue eine beträchtliche Menge eines Niederschlages aus, welcher wiederum ein Gemenge von ca. $\frac{2}{3}$ Thiodiimidquecksilber und $\frac{1}{3}$ Dithiodiimidblei war:

2 g Schwefelstickstoff lieferten mit 10 g Quecksilberjodid zunächst 2.3 g Thiodiimidquecksilber, dann auf Zusatz von 5 g Bleijodid noch 3.5 g des Gemisches beider Metallverbindungen in den angeführten Verhältnissen (0.3004 g des Gemisches enthielten 0.0921 g $\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$).

Im Anschluss hieran ist noch zu bemerken, dass die primär erhaltene reine Blei- wie auch Quecksilber-Verbindung, obwohl sie in verflüssigtem Ammoniak fast unlöslich sind, doch nach längerer Zeit davon verändert werden, wobei durch Farbe und Krystallgestalt von ihnen unterschiedene Producte allmählich erscheinen. Auch wird die primäre Bleiverbindung beim Schütteln mit einer Quecksilberjodid-Lösung in flüssigem Ammoniak und die Quecksilberverbindung durch eine entsprechende Bleijodidlösung rasch verändert.

c) Schwefelstickstoff und andere Metallsalze.

Es wurde versucht, noch weitere Metallverbindungen aus dem Schwefelstickstoff darzustellen, indem einige andere Salze in der gleichen Weise, wie es beim Bleijodid und Quecksilberjodid beschrieben ist, mit einer ammoniakalischen Schwefelstickstofflösung behandelt wurden. Gute Resultate ergaben sich aber weiter nicht mehr, weil die verwendeten Salze — es kamen natürlich nur die in absolutem Ammoniak löslichen in Betracht — zum Theil nicht löslich genug waren und daher bei der geringen Concentration keine Krystallisation zu erreichen war (BiJ_3 , CdJ_2 , CrCl_2), zum Theil zwar leicht löslich waren, aber gleichwohl mit Schwefelstickstoff keine schwer löslichen Niederschläge ergaben (AgJ , AlJ_3), zum Theil endlich in dem geschlossenen Raume schwer filtrirbare (CaJ_2) oder schwer auswaschbare (KJ) Niederschläge erzeugten.

Es zeigte sich ferner, dass Baryumchlorat sowohl in Ammoniak leicht löslich war als auch mit Schwefelstickstoff eine Abscheidung

schöner gelbrother Krystalle ergab; allein nach dem Oeffnen des Rohres und nach dem Abdunsten des Ammoniaks trat jedesmal, noch ehe der Körper aus dem Rohre entfernt war, spontan eine äusserst heftige und gefährliche Explosion ein, sodass schliesslich diese Versuche aufgegeben werden mussten. Wir haben es hier jedenfalls mit einer Wirkung der Chlorsäure zu thun.

Arsenrichlorid und Antimonrichlorid gaben in absolut-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelstickstoff keine Resultate. In reinem Arsenrichlorid löste sich der Schwefelstickstoff unter schwacher Trübung auf. In reinem geschmolzenen Antimonrichlorid löste er sich leicht und klar mit blutrother Farbe. Neue Verbindungen wurden bisher daraus nicht erhalten.

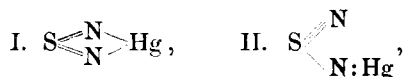
d) Die Constitution des Dithiodiimidbleis und des Thiodiimidquecksilbers.

Was die Constitution dieser Körper angeht, so ist zunächst zu bemerken, dass sie niemals, weder bei der Behandlung mit verdünnten, noch mit wasserfreien Säuren Bleisulfid bzw. Quecksilbersulfid lieferten (ausser bei der Spaltung mit Schwefelwasserstoff selber und bei der Zerstörung des Moleküls durch starke Hitze). Man mag daraus zu dem Schlusse berechtigt sein, dass die Metalle nicht an Schwefel, sondern an Stickstoff gebunden vorliegen, und diese Annahme ist bestätigt durch die Umsetzung der Bleiverbindung mit Jodäthyl, welche ebenfalls kein Bleisulfid, sondern nur Bleijodid lieferte.

Besonders wichtig war es wieder, die Oxydationsstufe des Schwefels in den Metallverbindungen zu erkennen, und wiederum gab darüber die Spaltung mit Salzsäure und daneben auch die mit Schwefelwasserstoff einigen Aufschluss. Betrachtet man zunächst die oben beschriebene Spaltung der Quecksilberverbindung:

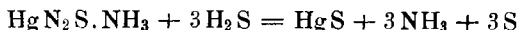


Die abgeschiedenen 4 Cl auf 1 HgN₂S.NH₃ zeigen an, dass das Schwefelatom auch in dieser Verbindung nicht 2-werthig, sondern mindestens 4-werthig ist, wie das auch nicht anders zu erwarten war, weil ja eine glatte Umsetzung ohne irgend welche Anzeichen von Valenzwechsel aus dem Schwefelstickstoff zu ihr führte. Dieses Ergebniss im Verein mit der Annahme einer Quecksilber-Stickstoff-Bindung kann nur durch folgende zwei isomere Constitutionsformeln:



gedeutet werden.

Auch durch die Spaltung mit Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:



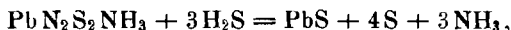
finden diese Formeln ihre Bestätigung.

Bei dem Bleidithiodiimid war es auffallend, dass diese Verbindung, obwohl sie ein Schwefelatom mehr enthält als die Quecksilberverbindung, trotzdem nach der Spaltung mit Salzsäure kein grösseres Oxydationsvermögen zu erkennen gab, vielmehr ebenfalls 4 Atome Chlor lieferte. Einen Valenzwechsel des Schwefels bei der Bildung der Bleiverbindung aus dem Schwefelstickstoff anzunehmen, dazu waren wir aus den oben bei der Quecksilberverbindung angeführten Gründen auch hier nicht berechtigt. Es folgt also der Schluss, dass das eine Schwefelatom des Bleischwefelstickstoffes bei der Spaltung mit Salzsäure kein oxydierendes Chlor liefert, also anders gebunden sein muss als das andere. Diesem Umstande, wie auch der Blei-Stickstoff-Bindung, tragen folgende zwei Formeln Rechnung:



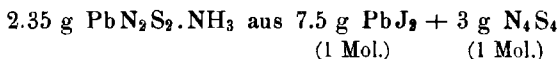
In diesen Formeln findet sich ein mit zwei negativen Valenzen versehenes Schwefelatom an ein mit sechs positiven Valenzen versehenes gekettet, sodass in Wirklichkeit ein Ueberschuss von vier positiven Valenzen bleibt, welcher bei der Oxydation in Wirksamkeit tritt.

Auch bei der Bleiverbindung bestätigt die Spaltung mit Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:

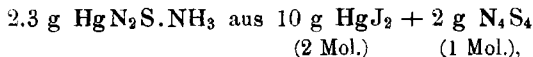


obige Formeln.

Auffallend schien es zuerst, dass in beiden Fällen bei einfacher Umsetzung relativ so geringe Mengen der Metallverbindungen erhalten wurden, nämlich:



bezw.



obwohl beide Substanzen, einmal ausgefallen, in reinem Ammoniak fast unlöslich sind und auch keine anderweitigen, das betreffende Metall enthaltenden Reactionsproducte in der Mutterlauge nachzuweisen waren. (Der daraus erhaltene und getrocknete Rückstand liess nach dem Auskochen mit Alkohol nur Bleijodid zurück, während Schwefelstickstoff und Jodammonium in Lösung gegangen waren.)

Wie S. 1586 schon angedeutet wurde, ist zur Erklärung der zwei verschiedenen Typen von Metallschwefelstickstoffen anzunehmen, dass die ammoniakalische Lösung den Schwefelstickstoff bereits in zwei verschiedene Spaltungsstücke getrennt enthält, von denen sich das eine durch die Unlöslichkeit seiner Blei-, das andere durch die Unlöslichkeit seiner Quecksilber-Verbindung auszeichnet, und diese Annahme wurde dadurch bestätigt, dass das Filtrat der einen in beiden Fällen noch die andere Verbindung zu liefern vermochte. Wie dort ebenfalls gezeigt ist, wird aber bei der Fällung des Filtrates durch das zweite Jodid zugleich auch ein beträchtlicher Theil der primär erhaltenen Verbindung nochmals mitgefällt, ein Beweis dafür, dass sich zwischen beiden Spaltungsstücken, eventuell auch zwischen ihnen und dem bei der Reaction sich bildenden Ammoniumjodid ein Gleichgewichtszustand einstellt, welcher entweder in Folge der Bildung von löslichen Doppelverbindungen mit den entsprechenden Ammoniakproducten des Schwefelstickstoffs oder mit dem Jodammonium die sofortige quantitative Ausfällung der Blei- bzw. Quecksilber-Verbindung verhindert. Dieses Gleichgewicht wird aber gestört, sobald das zweite Jodid wiederum einen Theil des die erste Fällung aufhaltenden Spaltungsstückes entfernt und damit eine neue Fällung auch des primären Productes veranlasst, bis schliesslich der offenbar von der Concentration der Spaltungsstücke abhängige Gleichgewichtszustand wieder erreicht ist. Quantitativ ist die Fällung der Mutterlange auch nach dem Zusatz des zweiten Jodides noch nicht, wie die Farbe der Lösung und die S. 1587 angeführten Zahlen ergeben, und auf erneuten Zusatz des ersten Salzes zu dem zweiten Filtrate erhält man auf's neue einen Niederschlag.

Wir haben es hier also offenbar mit einem einfachen Dissoziationsgleichgewicht zu thun, welches die anfänglichen relativ geringen Ausbeuten erklärt und eben darum auch nicht hindert, von der Constitution der Spaltproducte direct auf die Constitution des Schwefelstickstoffs selbst zu schliessen. (s. Abschnitt 6).

5. Die Verseifung des Schwefelstickstoffs.

Wie eingangs erwähnt ist, ist die Verseifung des Schwefelstickstoffs bereits von Soubeiran¹⁾ und von Fordos und Gélis¹⁾ studirt worden. Die Arbeiten dieser Forscher wurden von uns nachgeprüft. Zunächst wurde, um Nebenreactionen möglichst zu vermeiden, reines kaltes Wasser zur Verseifung verwendet. 3 g Schwefelstickstoff wurden mit der achtfachen Menge Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre in der Kälte geschüttelt. Nach 24 Stunden war bereits alles in Lösung gegangen. Beim Oeffnen zeigte das Rohr keinen Ueberdruck. Die Flüssigkeit roch stark ammoniakalisch.

Der Schwefel war in der Lösung enthalten 1. als Thioschwefelsäure (sämmtliche Reactionen, die darauf schliessen lassen [vergl. Ladenburg X, 562], fielen positiv aus), 2. als Schwefelsäure, 3. als

¹⁾ loc. cit.

schweflige Säure, 4. als Trithionsäure. Letztere wurde ebenfalls durch die in Ladenburg's Handwörterbuch angeführten Reactionen charakterisirt, nachdem die Thioschwefelsäure durch eine neutrale Bleiacetat-lösung ausgefällt war, weil ihre Anwesenheit den Nachweis der Trithionsäure stört. Daneben wurde zur Controlle festgestellt, dass eine Bleilösung obiger Art die Thioschwefelsäure in der That so weit auszufällen vermag, dass keine der für sie charakteristischen Reactionen — die zum Theil zugleich auch auf Trithionsäure hinweisen — mehr eintritt.

Nach alle dem ist also die Verseifung des Schwefelstickstoffs durch Wasser, wenigstens soweit sie den Schwefel betrifft, ein sehr verwickelter Vorgang.

Die gleichen Schwefel-Säuren lassen sich übrigens auch dann nachweisen, wenn man nicht den Schwefelstickstoff selbst, sondern sein 2 Mol. Ammoniak enthaltendes Derivat (s. o.) mit Wasser, worin es leicht und unter starker Erwärmung löslich ist, behandelt. Diese Lösung ist gelb gefärbt und wird beim Kochen farblos, ohne dass sich etwas abscheidet.

Sie giebt in der Kälte mit Essigsäure eine röthliche Farbe, mit Bleilösung versetzt eine in Essigsäure unlösliche schleimige Fällung, die stets durch's Filter geht. Beim Erwärmen verschwindet die röthliche Farbe der Lösung, und der Niederschlag wird krystallinisch und filtrirbar. Abfiltrirt und getrocknet, färbt er sich bei stärkerem Erwärmen gelb, mit Salzsäure entwickelt er schweflige Säure und scheidet nach einiger Zeit Schwefel ab (Bleithiosulfat). Die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Baryumchlorid Baryumsulfat ab, ein Zeichen dafür, dass in dem Niederschlag auch Bleisulfat enthalten ist, welches in Salzsäure etwas löslich ist.

Eine Analyse des Niederschlages ergab

Pb 68.90, S 11.18.

Auch dieses Ergebniss lässt darauf schliessen, dass der Bleiniederschlag ein Gemisch von Sulfat, Sulfit und Thiosulfat ist:

Ber. PbSO_4 : Pb 68.32, S 10.56.

» PbSO_3 : » 72.13, » 11.15.

» PbS_2O_3 : » 64.89, » 20.06.

Auch eine Verseifung des Schwefelstickstoffs mit Eisessig wurde versucht. Darin löst sich beim Erwärmen der Schwefelstickstoff mit orangerother Farbe auf. Bei anhaltendem Kochen am Rückflusskühler tritt dann allmählich Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure ein. Letztere wurde aufgefangen und, wenn sich nichts mehr entwickelte, titrirt:

0.4897 g N_4S_4 : 0.3966 g SO_2 . — 0.3602 g N_4S_4 : 0.2625 g SO_2 .

Auf N_4S_4 umgerechnet ergibt dies:

S 40.5, 36.8. (N_4S_4 . Ber. S₄ 69.56.)

Der Rest des Schwefels war zum grössten Theil als freier Schwefel abgeschieden, bezw. fiel beim Verdünnen des Eisessigs mit Wasser noch aus. Ein kleiner Theil liess sich in dem Filtrat als Schwefelsäure nachweisen.

Etwas vereinfacht, aber auch noch ohne befriedigende Resultate zu geben, gestaltete sich die Verseifung des Schwefelstickstoffs bei Anwendung alkalischer Mittel. In der Hauptsache erhielten wir dabei nur schweflige Säure und Thioschwefelsäure neben sehr geringen Mengen von Schwefelwasserstoff und wahrscheinlich von Dithionsäure. Schwefelsäure und Trithionsäure fehlten bei dieser Art der Verseifung vollständig. Zur Verwerthung dieser Versuche für die Aufstellung einer Constitutionsformel des Schwefelstickstoffs wäre eine genaue Ermittlung der relativen Mengen der verschiedenen beobachteten Verseifungsproducte nöthig gewesen. Sie schien bezüglich der Hauptproducte, der schwefligen und Thioschwefel-Säure, möglich mit Hülfe der Strontiumsalze, da das Strontiumsulfid in Wasser sehr schwer, das Strontiumthiosulfat darin relativ leicht löslich ist. Wir stellten nach dieser Richtung hin zahlreiche Versuche an, leider sind wir bisher dabei zu keinem befriedigenden Resultate gelangt. Die Gründe dafür sehen wir in erster Linie in der offenbaren Unvollkommenheit dieser Trennungsmethode. (Eine jodometrische Bestimmung der Mengenverhältnisse der beiden Hauptbestandtheile der Verseifung war aus dem Grunde nicht möglich, weil ein Gemisch von schwefliger und Thioschwefelsäure in alkalischer Lösung durch Jod zum Theil in Trithionsäure übergeführt wird.) Sodann zeigte sich aber auch eine starke Abhängigkeit der relativen Mengen der Verseifungsproducte von den Concentrations- und Temperatur-Bedingungen, welche so weit ging, dass bei anscheinend ganz gleichen Versuchsbedingungen, gänzlich verschiedene Ausbeuten an den verschiedenen Stoffen erzielt wurden. Wir verzichten aus diesem Grunde zunächst auf eine Wiedergabe der vielen in dieser Richtung angestellten Versuche. Wir werden das Studium dieser Verseifung aber fortsetzen, da, wie sich weiter unten zeigen wird, eine Entscheidung über die aus den Resultaten dieser Arbeit sich ergebenden möglichen Formeln für den Schwefelstickstoff, vor allem die exacte Kenntniss gerade dieser Verseifungserscheinungen voraussetzt.

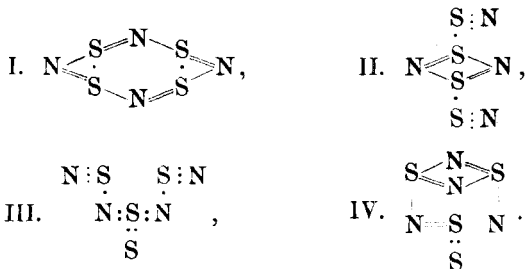
6. Zusammenfassung.

Nachdem durch die früheren Arbeiten über den Schwefelstickstoff vor allem dessen Molekulargrösse als N_4S_4 festgestellt worden ist,

liegt die Bedeutung unserer Versuche in dem Nachweis, dass sich bei der Bindung der beiden Elemente dieses Körpers mindestens zwölf Valenzen bethätigen.

Damit ist eine gegenseitige Bindung von Stickstoffatomen, wie Schenck sie behauptet, ausgeschlossen, solange man keine höhere Werthigkeit des Stickstoffs im Schwefelstickstoff als Dreierwerthigkeit annimmt, und hierzu ist, ganz abgesehen davon, dass auch die Reductionsversuche eine höhere Werthigkeit des Stickstoffs sehr unwahrscheinlich machen, gar kein Grund vorhanden.

Die Schwefelatome im Schwefelstickstoff sind im Durchschnitt mindestens dreierwerthig. Da eine derartige Valenz des Schwefels bis jetzt nicht beobachtet worden ist, so ist anzunehmen, dass einige Schwefelatome unter sich gebunden sind. Dies kann nun so der Fall sein, dass alle Schwefelatome gleichwerthig, also mindestens vierwerthig, oder dass sie verschiedenwerthig, d. h. theilweise zwei-, vier- oder sechs-werthig sind. Im ersteren Falle können im wesentlichen nur zwei Formeln (I und II) zur Discussion kommen. Im zweiten Falle ist die Zahl der Möglichkeiten eine grössere. Wir geben hier davon zwei Beispiele (III und IV):



II und IV sind nur unwesentliche Modificationen von I bzw. III, sodass wir uns auf die Discussion von I. und III. beschränken werden.

Nach Schenck ist eine gegenseitige Bindung von Schwefelatomen im Schwefelstickstoff, wie sie in allen obigen Formeln zum Ausdruck gebracht ist, nicht anzunehmen (s. S. 1573). Dieser Schluss stützt sich im wesentlichen nur auf die Reaction zwischen Schwefelstickstoff und Piperidin, bei welcher Schenck neben elementarem Stickstoff und Ammoniak nur das Thiodipiperidin, $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_2\text{S}$, und zwar »nahezu quantitativ« erhalten haben will. Aber schon das Auftreten von freiem Stickstoff bei dieser Reaction weist darauf hin, dass Valenzänderungen innerhalb des Moleküls mit ihr verbunden sind, welche nur auf Kosten von positiven Schwefelvalenzen geschehen können, indem der durchschnittlich mindestens 3-werthige

Schwefel des Schwefelstickstoffes in den 2-werthigen des Thiodiamins¹⁾ übergeht, wobei Stickstoff frei wird.

Aber auch sonst hat Schenck seine Versuche nicht exact genug durchgeführt, um die Abwesenheit von Schwefel-Schwefel-Bindungen im Schwefelstickstoff daraus beweisen zu können. Wir haben Schenck's Versuche unter Einhaltung aller von ihm angegebenen Vorschriften mit völlig wasserfreiem Piperidin und reinstem Schwefelstickstoff wiederholt. Es zeigte sich dabei, dass die erwähnte Reaction nicht annähernd quantitativ verläuft. 2 g Schwefelstickstoff lieferten in mehreren Versuchen statt der theoretischen Ausbeute von 8.7 g Thiodipiperidin nur 4—4.5 g, während als Nebenproduct eine schwefelreiche, ölige Masse auftrat.

Ist somit eine Schwefel-Schwefel-Bindung im Schwefelstickstoffmolekül nach Schenck's Versuchen in keiner Weise als ausgeschlossen zu betrachten, so ist sie durch unsere Beobachtung der Bildung des Dithiodiimidbleies in flüssigem Ammoniak und der Thio-schwefelsäure bei der Verseifung als Hauptproduct neben der schwefeligen Säure sogar ziemlich sicher erwiesen.

Die gleichzeitige Entstehung von schwefeliger und Thioschwefelsäure bei der Verseifung, sowie von Thiodiimid und Dithiodiimid in flüssigem Ammoniak findet ihren befriedigenden Ausdruck in den beiden oben dargestellten Haupttypen I und III.

Für III spricht besonders die glatte Umsetzung des Schwefelstickstoffes mit Blei- und Quecksilber-Jodid in verflüssigtem Ammoniak.

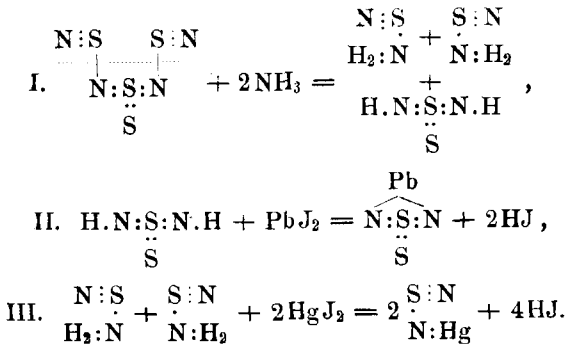
Die Spaltung mit Ammoniak und die Bildung der Metallverbindungen würden sich danach folgendermaassen darstellen lassen:

¹⁾ Die Zweierwerthigkeit des Schwefels im Thiodipiperidin, $C_5H_{10}N.S.NC_5H_{10}$, setzt einfache Molekulargrösse dieser Verbindung voraus. Da Bestimmungen darüber anscheinend noch nicht gemacht sind und die Grösse dieses Moleküls auch für die eingangs erwähnte Hypothese von Ruff (S. 1574) von einiger Bedeutung war, da es sich ja auch hier um eine Stickstoff-Schwefel-Bindung handelt, bei der allerdings der mit dem Stickstoff noch verbundene Kohlenwasserstoffrest dem Stickstoff elektropositive Valenz geben kann, so wurden Molekulargewichtsbestimmungen dieses Thiodiamins ausgeführt.

	Benzol	Thiodipiperidin	Depression	Molekulargew.
I.	13.67 g	0.2635 g	0.492 ^o	196.
II.	13.67 »	0.5946 »	1.095 ^o	199.

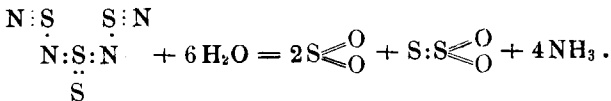
($C_5H_{10}N$)₂ S. Ber. 200. Gef. I. 196, II. 199.

Damit wird ebenso wie für das Thiotetraäthylamin von Lengfeld und Stieglitz (diese Berichte 28, 576 [1895]) die bisher angenommene, einfache Molekulargrösse der Thiodiamine als richtig bestätigt.



Diese Gleichungen genügen vollauf allen aus der experimentellen Untersuchung der Metallverbindungen sich ergebenden Forderungen: Sie zeigen, wie thatsächlich aus dem Schwefelstickstoff die Metallverbindungen ohne Wechsel in der Atomverketung entstehen können; sie zeigen, dass die Metalle Amid- bzw. Imid-Wasserstoffe ersetzen, und erklären somit ihre Bindung an Stickstoff, die das Experiment ergeben hatte, auch theoretisch; sie zeigen ferner, warum 1 PbJ₂, aber 2 HgJ₂ nothwendig sind, um in Anbetracht des beobachteten Gleichgewichtszustandes bei der Einwirkung von Ammoniak und der Fällung mit den Jodiden das Maximum an den resp. Metallverbindungen zu liefern.

Für I sprechen dagegen die schwankenden und unsicheren Resultate, welche wir bei der Verseifung des Schwefelstickstoffes erhielten, sowie das Auftreten von Nebenreactionen, welche zu Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Di- und Tri-Thionsäure führen konnten, während III eine glatte Verseifung ohne Nebenerscheinungen in folgendem Sinne erwarten liesse:



Bei I macht hier wiederum die Entstehung des Thio- und Dithio-Diimids Schwierigkeiten, weil man bei deren Entstehung nach I Valenzverschiebungen anzunehmen genöthigt ist.

Unter diesen Umständen wagen wir eine endgültige Entscheidung zwischen den beiden Formeln heute noch nicht zu treffen. In der Hoffnung, die Frage nach der Constitution des Schwefelstickstoffes endgültig erledigen zu können, werden wir besonders das Studium der Verseifungserscheinungen auch unter Einschluss der Derivate des Schwefelstickstoffes weiter fortsetzen.