

**378. Wilhelm Moldenhauer  
(gemeinsam mit A. Zimmermann): Über die Vereinigung von  
Stickstoff und Schwefel unter dem Einfluß elektrischer Entladungen.**

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Darmstadt.]

(Eingegangen am 12. August 1929.)

Wie Strutt<sup>1)</sup> gezeigt hat, reagiert sein aktiver Stickstoff mit Schwefel-Dampf. Über die Natur der hierbei auftretenden Produkte ließ sich jedoch ihrer geringen Menge wegen nichts Sicheres ermitteln. Da das Reaktionsprodukt die gleiche Farbe wie der beigemengte überschüssige Schwefel besaß, vermutete Strutt, daß es sich um die Bildung des gewöhnlichen gelben Schwefelstickstoffs,  $N_4S_4$ , handele. Mitunter erhielt er aber auch Spuren einer blauen Verbindung.

Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, Stickstoff und Schwefel mittels dunkler elektrischer Entladungen zur Vereinigung zu bringen. Die Versuchs-Apparatur war' nahezu die gleiche, wie sie Moldenhauer und Dörsam<sup>2)</sup> zur Synthese von Phosphorstickstoff benutzten, nur wurden als Elektroden einfache Aluminiumdrähte ohne vordere Scheibchen benutzt. Der zur Erzeugung der Entladungen dienende Ruhmkorffsche Induktor lieferte im Sekundärstromkreis bei Atmosphärendruck eine Funkenstrecke bis zu 5 cm. Zur Ausführung der Versuche wurde reinster, nochmals destillierter Schwefel zwischen die Elektroden gebracht, die Apparatur mit Stickstoff gefüllt und der Induktor in Gang gesetzt. In der Kälte war keine Reaktion zu bemerken, erst als das Entladegefäß von außen so hoch erhitzt wurde, daß der eingefüllte Schwefel zum Schmelzen kam, wozu bei Durchgang der Entladungen eine Außentemperatur von 80–100° genügte, fand Druckabnahme, d. h. Bindung von Stickstoff statt. Sie setzte ein, sobald der Stickstoff-Druck in der Apparatur bis auf etwa 12 mm erniedrigt worden war. Bei diesem Druck war sie noch langsam, vergrößerte aber ihre Geschwindigkeit in dem Maße, wie der Druck in der Apparatur fiel. Am lebhaftesten wurden in der Regel die letzten 4 mm aufgenommen, und zwar konnte die Stickstoff-Aufnahme so weit getrieben werden, daß das Entladegefäß Fluoreszenz-Strahlung zeigte, was einem Druck von etwa  $\frac{1}{1000}$  mm entspricht. Da es darauf ankam, möglichst viel Reaktionsprodukt zu erhalten, wurde bei einer Reihe von Versuchen, sobald der Stickstoffdruck unter 1 mm gefallen war, stets von neuem Stickstoff bis zu einem Druck von etwa 10 mm so lange einströmen lassen, bis schließlich keine weitere Aufnahme mehr zu beobachten war. Hierbei zeigte es sich, daß sowohl die Geschwindigkeit der Reaktion, als auch die Menge des von einer bestimmten Schwefelmenge aufnehmbaren Stickstoffs in hohem Maße von der Reinheit des angewandten Stickstoffs abhingen. Namentlich mußten Feuchtigkeit und Sauerstoff vollkommen ferngehalten werden.

Die folgende Zusammenstellung enthält einige der unter den günstigsten Bedingungen erhaltenen Ergebnisse. Da das Volum der Apparatur bekannt war, konnte mit Hilfe dauernder manometrischer Beobachtung die Masse des insgesamt aufgenommenen Stickstoffs berechnet werden.

Nr.	angewandter	aufgenommener	Versuchsdauer	Stickstoff-Gehalt des Reaktions- produktes in %
	Schwefel in g	Stickstoff in mg	in Stdn.	
1	8.62	267.3	58	3.01
2	6.52	244.6	58	3.62
3	9.64	411.4	69	4.09

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. London A. 88, 512 [1913].

<sup>2)</sup> B. 59, 926 [1926].

Entgegen den Beobachtungen Strutts trat bei der Stickstoff-Aufnahme sehr bald eine starke Verfärbung des Rohr-Inhaltes auf. Es machte sich die Bildung eines schwarzen, in sehr dünner Schicht mitunter auch blauschwarz gelärbten Körpers bemerkbar, der sich um die Elektroden herum fest an die Glaswandung ansetzte. Nach Beendigung eines Versuchs mußte der Rohr-Inhalt mittels eines Spatels von den Glaswandungen abgekratzt werden. Er besaß einen starken jod-ähnlichen Geruch und war zunächst etwas klebrig, wurde aber nach längerem Stehen hart.

Zur Identifizierung der gebildeten Schwefelstickstoff-Verbindungen mußte zunächst der überschüssige Schwefel entfernt werden. Bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff blieb der schon erwähnte schwarze Körper zurück. Gleichzeitig mit dem Schwefel gingen aber auch Schwefelstickstoff-Verbindungen in Lösung. Letztere zeigten eine auffallend rote Färbung. Dies und der Geruch des ursprünglichen Produktes ließ die Anwesenheit des von Muthmann und Clever<sup>3)</sup> entdeckten, roten, sich durch jod-ähnlichen Geruch auszeichnenden Stickstoffpentasulfids,  $N_2S_5$ , vermuten. Die qualitative Feststellung dieses Körpers gelang denn auch ohne weiteres nach Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs und Behandlung des Rückstandes mit Äther. Bei Zugabe von alkohol. Kali wurde die für das Pentasulfid charakteristische Violettfärbung erhalten.

Außer dem Pentasulfid war aber noch eine weitere, schwefelkohlenstoff- und äther-lösliche Stickstoff-Verbindung anwesend. Durch Extraktion des ursprünglichen Rohproduktes mit Äther, Verdampfen des Äthers und fraktionierte Krystallisation des Rückstandes aus Schwefelkohlenstoff ließ sich die Trennung von Schwefel (und Pentasulfid) durchführen. Es wurden reichliche Mengen eines goldgelben, krystallinen Körpers erhalten, der durch Schlag zur Detonation gebracht werden konnte. Zwei nach der von Berl und Burkhardt<sup>4)</sup> angegebenen Halb-Mikromethode ausgeführte Stickstoff-Bestimmungen lieferten die Werte: 1. 29.73%, 2. 30.49%, d. h. das Verhältnis  $N:S = 0.978:1$  bzw.  $1.003:1$ . Als Schmelzpunkt der Substanz wurde im Mittel aus 3 Beobachtungen  $178.2^0$  gefunden. Es handelt sich somit um den Schwefelstickstoff  $N_4S_4$ .

Erwähnt sei noch, daß, als die ätherische Lösung des ersten Rohproduktes im Vakuum einer Wasserstrahl-Pumpe zum Verdampfen gebracht wurde, 2-mal Explosionen eintraten. Das erste Mal wurde ein schwächerer, das zweite Mal ein starkwandiger Luftpumpen-Rezipient, in dem sich die Lösung in einer Krystallisierschale befand, vollkommen zertrümmert. Die Ursache dieser Explosionen war nicht zu ermitteln. Zu den Versuchen war reiner, frisch destillierter Äther benutzt worden.

Es war jetzt noch die Natur des schon erwähnten, dunkel gefärbten Körpers zu ermitteln. Nach Extraktion des Rohproduktes erst mit Äther, dann mit Schwefelkohlenstoff verblieb eine schwarze, amorphe, zum Teil großflockige Substanz, die aber hartnäckig Schwefel,  $N_4S_4$  und  $N_2S_5$ , zurückhielt. Selbst nach mehrtägigem Extrahieren verfärbte sich das Extraktionsmittel noch und hinterließ beim Verdampfen die genannten Stoffe. Die Analyse des schwarzen Körpers lieferte Stickstoff-Gehalte, die, je nach der Dauer der Extraktion, zwischen 8—10% lagen. Es wurde nunmehr versucht, die Verunreinigungen durch Sublimation aus der Substanz zu entfernen. Bei dem zu diesem Zweck im Vakuum einer Quecksilberpumpe vorgenomme-

<sup>3)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **13**, 200 [1897].

<sup>4)</sup> B. **59**, 897 [1926].

nen Erhitzen zeigte sich, daß nicht nur ein Teil der vorhandenen Verunreinigungen wegsublimierte, sondern vor allem der zu untersuchende Körper die Fähigkeit der Okklusion verlor, so daß durch nachfolgende Extraktion die noch vorhandenen Verunreinigungen leicht herauslösbar wurden. So wurde aus einem mit Äther und Schwefelkohlenstoff vorbehandelten Produkt, das zunächst 10.6% Stickstoff enthielt, durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 80°, nachfolgende Extraktion, nochmaliges  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 90–93° und Extraktion mit den genannten Lösungsmitteln ein tiefschwarzes, amorphes, in sehr feiner Verteilung blauschwarzes Pulver erhalten mit einem Stickstoff-Gehalt von 17.25%. Zwei weitere, genau in der eben beschriebenen Weise durchgeführte Versuche ergaben ganz analoge Präparate mit 18.10 bzw. 18.12% Stickstoff. Im Mittel aus den 3 mitgeteilten Versuchen ergibt sich für den untersuchten Körper ein Stickstoff-Gehalt von 17.82%, woraus sich das Verhältnis N:S = 1.0:2.01 berechnet. Es liegt somit ein Stickstoffdisulfid,  $\text{NS}_2$ , vor, bzw., worauf die dunkle Farbe und Unlöslichkeit schließen läßt, ein Körper der Formel  $[\text{NS}_2]_x$ .

Über die Eigenschaften dieses bisher unbekanntes Körpers wurde noch folgendes ermittelt: Besonderes Interesse bieten die Beziehungen des Disulfides zu den beiden anderen Stickstoffsulfiden. Erhitzt man reines Disulfid in einem trocknen Reagensglas, so erfolgt oberhalb 100° Zersetzung unter Entwicklung rotbrauner Dämpfe, die sich an den kalten Stellen des Reagensglases als rotes Öl verdichten und sich durch die Muthmannsche Reaktion als Pentasulfid erweisen. Die Bildung dieses stickstoff-ärmeren Körpers geht aber nicht unter Abspaltung von Stickstoff vor sich. Führt man nämlich die Erhitzung im Vakuum aus, so ist keinerlei Druckzunahme zu beobachten. Bei vorsichtiger Temperatur-Steigerung läßt sich unter diesen Bedingungen die Erhitzung ohne Stickstoff-Entwicklung bis über 130° treiben, und man erhält dann über der Substanz, außer einem blauschwarzen Anflug des unzersetzt sublimierten Produktes, ein Sublimat, das neben zahlreichen  $\text{N}_2\text{S}_5$ -Tröpfchen auch  $\text{N}_4\text{S}_4$ -Kryställchen erkennen läßt. Das Disulfid zersetzt sich also als Mittelstufe in das stickstoff-ärmere  $\text{N}_2\text{S}_5$  und das stickstoff-reichere  $\text{N}_4\text{S}_4$  etwa nach der Gleichung:  $[\text{NS}_2]_{12} = 4\text{N}_2\text{S}_5 + \text{N}_4\text{S}_4$ . Ein Lösungsmittel, in dem das Disulfid unzersetzt löslich ist, war nicht auffindbar. Beim Erwärmen mit starker Alkalilauge tritt Zersetzung unter Entwicklung von Ammoniak, beim Kochen mit konz. Salzsäure Ammoniumchlorid-Bildung unter Abscheidung von Schwefel ein. Für eine quantitative Untersuchung dieser Reaktionen stand nicht genügend Material zur Verfügung.

Um noch einen Anhalt darüber zu erhalten, in welchen relativen Verhältnissen die 3 genannten Stickstoff-Verbindungen bei der Einwirkung der elektrischen Entladungen entstehen, wurden die einzelnen Stoffe aus einem Rohprodukte so vollständig wie irgend möglich isoliert. Es zeigte sich, daß von dem insgesamt gebundenen Stickstoff schätzungsweise 75% als  $\text{N}_4\text{S}_4$ , 15% als  $\text{NS}_2$  und 10% als  $\text{N}_2\text{S}_5$  vorhanden waren. Welcher von diesen Verbindungen primäre Bildung zukommt, läßt sich nicht entscheiden. Die Möglichkeit sekundärer Zersetzung des vermutlich primär entstehenden Disulfides in die beiden anderen Stickstoffsulfide liegt natürlich vor. Die große Menge des bei weitem das Hauptprodukt bildenden  $\text{N}_4\text{S}_4$  spricht aber dafür, daß auch dieses in primärer Reaktion aus Schwefel und aktiviertem Stickstoff gebildet wird.