

mit Natrium und Alkohol bislang nicht eine Verbindung $\text{H}_2\text{S}:\text{NH}$ bzw. deren Umlagerungsprodukt, das Thio-hydroxylamin, zu gewinnen, sondern immer nur Ammonium- und Natriumsulfid.

Die Verseifung des Cyanwasserstoffs liefert neben Ammoniak die Salze der Ameisensäure. Erwärmt man den Tetrahydrothioharnstoff mit Lauge, so entweicht quantitativ Ammoniak, und die übrig bleibende Lösung enthält in der Hauptsache Thiosulfat (etwa 75–80% des als $(\text{HSN})_4$ angewandten Schwefels) neben kleineren Mengen Sulfid und Sulfat. Man darf annehmen, daß das bei der Verseifung wohl primär entstehende Sulfoxylat HSO_2Na sofort unter Thiosulfat-Bildung Kondensation erleidet nach $2\text{HSO}_2' \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3'' + \text{H}_2\text{O}$ ²⁾, zum geringeren Teile aber auch der Disproportionierung: $2\text{HSO}_2' \rightarrow \text{SO}_3'' + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ unterliegt.

Um im Tetrahydrothioharnstoff den Wasserstoff durch Metall zu ersetzen, wurden erst Umsetzungsversuche in organischen Medien vorgenommen. Versetzt man eine mit Aceton verdünnte Lösung von Silbernitrat in reinem Acetonitril mit einer Aceton-Lösung der Hydroverbindung, so erhält man im ersten Augenblick eine rein weiße Fällung, die jedoch gleich schön hellgelb wird. Bringt man die Substanz nun so rasch wie möglich zur Analyse, so erhält man Werte, die recht gut der Formel $(\text{HSN})_4, 2\text{AgNO}_3$ entsprechen. Der gelbe Körper zersetzt sich schon innerhalb weniger Stunden unter stetem Dunklerwerden von selbst, sofort jedoch unter Abscheidung von Silbersulfid, wenn er mit Feuchtigkeit in Berührung kommt. Es war also keine Salzbildung eingetreten, und diese war auch niemals mit anderen in organischen Solvenzien löslichen Salzen, etwa Silberacetat oder Bleinitrat; die beide in Pyridin löslich sind, zu erzielen.

Deshalb wurde flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel herangezogen und eine Lösung von Kalium-amid in flüssigem Ammoniak zu einer ebensolchen des Tetrahydrothioharnstoffs gegeben. Es entsteht ein intensiv gelber Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit flüssigem Ammoniak unter vollkommenem Luft-Abschluß in einzelne Kugeln abgefüllt (Einzelheiten siehe Versuchs-Teil) und zur Analyse gebracht wurde. Sie ergab die Zusammensetzung KSN, KNH_2 . In reinem, trockenem Zustande stellt der Körper ein mehr oder weniger dichtes, grünlichgelbes Pulver dar, das sich an feuchter Luft sofort weiß färbt und dabei manchmal unter Funkensprühen verbrennt. Er ist mit gelber Farbe lediglich löslich in flüssigem Ammoniak, unlöslich dagegen in indifferenten organischen Medien, wie Benzol, Äther, auch in Pyridin. Mit absol. Alkohol tritt sofort Feuer-Erscheinung ein.

Recht gut löslich ist auch der ammonobasische Körper in einer Lösung der Hydroverbindung in flüssigem Ammoniak, sofern diese im Überschuß vorhanden ist. Man kann annehmen, daß sich hier in Lösung das Schwefel-Analogon des Kaliumcyanids befindet: $\text{KSN}, \text{KNH}_2 + \text{HSN} \rightleftharpoons 2\text{KSN} + \text{NH}_3$. Trotz großem — etwa mehr als 3-fachem — Überschuß des Tetrahydrothioharnstoffs ist immer noch so viel Kalium-amid im Gleichgewicht, daß ein Zusatz von Bleijodid zum in Lösung befindlichen System nie das reine Bleisalz $\text{Pb}(\text{SN})_2 + \text{NH}_3$ fällt, sondern immer im Gemenge mit dem von Franklin³⁾ aus Kalium-amid und Bleinitrat in flüssigem Ammoniak gewonnenen Bleiimid PbNH und Ammonobleijodid $\text{PbN}, \text{PbJ}, \text{NH}_3$.

¹⁾ F. Foerster u. E. Th. Mommsen, B. 57, 258 [1924].

²⁾ E. C. Franklin, Ztschr. anorgan. Chem. 46, 29 [1905].

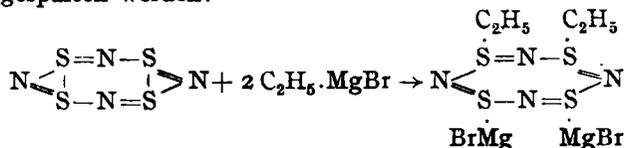
Auch durch direkte Einwirkung der Lösungen von Bleijodid oder wasser-freiem Bleiacetat in flüssigem Ammoniak auf die Hydroverbindung konnte auf keine Weise das von Ruff und Geisel⁴⁾ aus Schwefelstickstoff und Bleijodid erhaltene und von ihnen als Dithioimid-blei bezeichnete Bleisalz PbS_2N_2 , NH_3 gewonnen werden. Sei es, daß das bei der Reaktion zwischen Hydroverbindung und Bleijodid gebildete Ammoniumsalz hier wieder lösend auf sich primär bildendes Bleisalz einwirkt, sicher scheint jedenfalls zu sein, daß die äußeren Bedingungen, Temperatur und Konzentration bei diesen Untersuchungen eine wichtige Rolle spielen.

Will man nämlich nach der Vorschrift von Ruff und Geisel das Dithioimidblei nicht in den von den Forschern verwandten Filtrier-Schießröhren⁵⁾ gewinnen, sondern verwendet das zur Darstellung des KSN, KNH_3 benützte Reaktionsgefäß, so erhält man keineswegs das gewünschte Bleisalz, sondern eine neue Verbindung von der Zusammensetzung $PbN_2SN, N_4S_4, 3NH_3$. Sie ist ein beim Vermischen der Lösungen meist schön braun ausfallender, krystalliner Körper, der nach dem Trocknen ockergelb wird, leicht Ammoniak verliert und dabei rostbraune Farbe annimmt. Gegen Feuchtigkeit empfindlich, wird er durch gelindes Erhitzen, Zugabe von Säure oder Lauge sofort zersetzt.

In den von Ruff und Geisel benützten, etwa 3–4-mal so stark konzentrierten Lösungen reagiert der durch Hydrolyse des Schwefelstickstoffs bei gewöhnlicher Temperatur und unter Druck gebildete Tetrahydrothioharnstoff: $2(SN)_4 + 4NH_3 \rightleftharpoons (HSN)_4 + (H_2N.SN)_4$ mit dem Bleijodid unter Bildung von $Pb(SN)_2, NH_3$, während in verdünnteren Lösungen und bei tiefer Temperatur die noch unbekannt freie Aminoverbindung $(H_2N.SN)_4$, von der Ruff und Geisel das Quecksilbersalz HgN_2S, NH_3 darstellen konnten, mit Bleijodid die Verbindung $PbN_2S, N_4S_4, 3NH_3$ liefert.

Zu ester-artigen Derivaten des Tetrahydrothioharnstoffs gelangt man auf die gleiche Weise, in der Nitrile aus Dicyan und Grignard-Verbindungen⁶⁾ entstehen: $NC.CN + C_2H_5.MgBr = C_2H_5.CN + BrMg.CN$. Gibt man Äthyl-magnesiumbromid-Lösung zu in Benzol gelöstem Schwefelstickstoff, so entsteht eine braunrote Fällung, die auf übliche Weise mit Salzsäure zersetzt wird. Man gewinnt eine blutrote benzolische Lösung, aus der sich — wie im Versuchs-Teil beschrieben — geringe Mengen einer einheitlichen Verbindung isolieren lassen, deren Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung auf die Bruttoformel $C_2H_6S_2N_2$ stimmt. Die Verbindung stellt eine blutrote, leicht bewegliche Flüssigkeit dar von nicht unangenehmem, zwiebelartigem Geruch; sie zerfällt leicht unter Schwefelstickstoff-Abscheidung.

Zu ihrer Erklärung hat man anzunehmen, daß wie im Dicyan die C—C-Bindung, im Schwefelstickstoff die beiden S—S-Ketten durch Äthyl-magnesiumbromid aufgespalten werden:

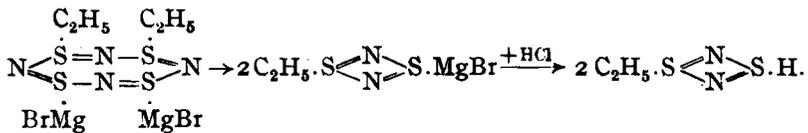


4) O. Ruff u. E. Geisel, B. 37, 1573 [1904].

5) A. Stock u. M. Blix, B. 34, 3042 [1901].

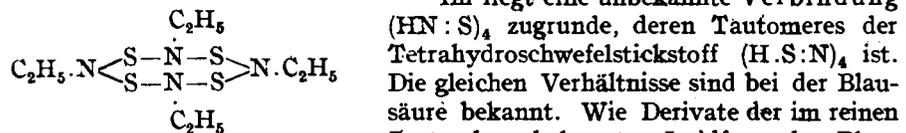
6) Grignard, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 389 [1911].

Damit ist aber das Molekül zu groß geworden, um existenzfähig zu sein, es spaltet sich in zwei gleiche Teile, in deren jedem bei Behandlung mit Säure der Magnesiumrest durch Wasserstoff ersetzt wird:



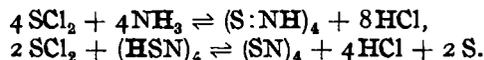
Betrachtet man den so dargestellten Körper als Seitenstück zum Propionitril, so ist die Ähnlichkeit noch ausgeprägter zwischen dem Äthylisocyanid und dem von Lengfeld und Stieglitz⁷⁾ bereits 1893 dargestellten Äthylthioimin. Sie erhielten den Stoff aus Schwefel(II)-chlorid und Äthylamin, als leicht bewegliche, gelbe, widrig riechende Flüssigkeit, die recht unbeständig ist. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$; merkwürdigerweise wurde aber das Molekulargewicht als 4-faches der einfachen Größe gefunden.

Nach den Angaben der genannten Autoren konnte die Verbindung neu dargestellt und das von ihnen erhaltene Molekulargewicht bestätigt werden. Verseift man den Körper mit alkohol. Lauge, so entweicht der gesamte Stickstoff als Äthylamin, während im Rückstande Thiosulfat nachweisbar ist. Da also keine N—N-Bindung im tetrameren Produkt anzunehmen ist, erklärt man seine Konstitution wohl am einfachsten als ringförmige:



Ihr liegt eine unbekannte Verbindung $(\text{HN}:\text{S})_4$ zugrunde, deren Tautomeres der Tetrahydrothioharnstoff $(\text{H}:\text{S}:\text{N})_4$ ist. Die gleichen Verhältnisse sind bei der Blausäure bekannt. Wie Derivate der im reinen Zustande unbekanntes Imidform der Blausäure aus Chloroform, Lauge und primärem Amin sich gewinnen lassen, so erhält man ganz analog die Alkylverbindung der ebenfalls unbekanntes Imidform des Tetrahydrothioharnstoffs aus Schwefel(II)-chlorid und primärem Amin: $4 \text{SCL}_2 + 12 \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow (\text{S}:\text{N}:\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 8 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + 4 \text{HCl}$. Das Schwefel(II)-chlorid fungiert hier als anorganisches Analogon des Chloroforms.

Diese Reaktion läßt auch einen Schluß auf die Entstehungsweise des Schwefelstickstoffs⁸⁾ aus Schwefel(II)-chlorid und Ammoniak zu. Man kann annehmen, daß sich hier zunächst die unbekanntes Imidform des Tetrahydrothioharnstoffs bildet und diese oder ihr Tautomeres mit weiterem Schwefel(II)-chlorid unter Entstehung von Schwefelstickstoff reagiert:



Der entstehende Chlorwasserstoff wird zum größten Teil durch Ammoniak als Ammoniumsalz gebunden, zum geringeren Teil mag er auch wieder zersetzend auf entstandenen Schwefelstickstoff einwirken. Klarheit über diese Verhältnisse kann jedoch erst durch systematische Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf die Schwefelhalogenide erbracht werden.

⁷⁾ F. Lengfeld u. J. Stieglitz, B. 28, 2742 [1895].

⁸⁾ O. Ruff u. E. Geisel, loc. cit.

Beschreibung der Versuche.

Alkalische Verseifung des Tetrahydrothioharnstoffs.

Mit den angegebenen Laugen-Mengen wurden jeweils 10 Millimole HSN (= 0.4708 g) gelinde erwärmt. Um sie möglichst rasch zu lösen und damit die durch Wärme allein bedingte Zersetzung der Hydroverbindung, die unter Bildung von Schwefelstickstoff verläuft, möglichst hintanzuhalten, mußte stets mit sehr großem Laugen-Überschuß gearbeitet werden. Nach der völligen Lösung wurde abgekühlt und vor dem Verdünnen auf 250 ccm die Hauptmenge des Alkalis mit (30 bzw. 50 ccm) konz. Salzsäure zurückgenommen. In der so erhaltenen Flüssigkeit wurden nach Kurtenacker⁹⁾, Sulfid, Sulfit und Thio-sulfat nebeneinander bestimmt:

Angew. Lauge	A	B	C	S''	SO ₃ ''	S ₂ O ₃ ''	Summe
1. 25 g KOH + 40 ccm H ₂ O: d. i. etwa 10-n.	73.50	40.80	64.90	0.43	1.21	4.08	9.80
2. 25 g KOH + 160 ccm H ₂ O d. i. etwa 2.5-n.	79.80	38.88	59.13	0.53	1.51	3.89	9.82
3. 20 ccm KOH: etwa 12-n.	80.15	38.62	70.20	0.50	1.58	3.86	9.80

Hier bedeuten A, B und C verbrauchte ccm $n/10$ -Jodlösung, und zwar, in Anlehnung an die Angaben von Kurtenacker, A den Gesamtverbrauch für Sulfid, Sulfit und Thio-sulfat, B nur jenen, der dem Thio-sulfat allein entspricht, und endlich C die der Summe von Thio-sulfat und Sulfit entsprechende Halogen-Menge. Durch einfache Rechnung ergeben sich daraus die bei der Verseifung von $2\frac{1}{2}$ Millimolen (HSN)₄ entstandenen Anzahl Millimole Sulfid, Sulfit und Thio-sulfat. Das Resultat scheint unabhängig von Menge und Konzentration der angewandten Lauge zu sein.

(HSN)₄, 2AgNO₃.

1.7 g neutrales Silbernitrat (= $\frac{1}{100}$ Mol.) wurden in wenig über Phosphor-pentoxyd frisch destilliertem Acetonitril gelöst und langsam mit 50 ccm Aceton verdünnt. Gibt man dazu eine Lösung von 0.5 g der Hydroverbindung (0.47 g = $\frac{1}{100}$ Mol.) in 40 ccm Aceton, so erhält man eine im ersten Moment weiße, dann gleich gelbe Fällung, die sofort abfiltriert und, möglichst vor Feuchtigkeit geschützt, mit Aceton und endlich mit absol. Äther gewaschen wurde. Das noch äther-feuchte Produkt wurde im Exsiccator getrocknet und gleich analysiert.

Silber und Schwefel wurden auf übliche Weise nach vorheriger Zersetzung der Substanz mit Salpetersäure bestimmt. Der Stickstoff wurde durch alkal. Verseifung mit Lauge als Ammoniak ermittelt, wobei natürlich nur $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge gefunden wurden.

0.3068 g Sbst.: 0.1741 g AgCl, 0.5330 g BaSO₄. — 0.3040 g Sbst.: 22.72 ccm $n/10$ -ClH. (HSN)₄, 2AgNO₃. Ber. Ag 40.8, S 24.2, $\frac{2}{3}$ N 10.6. Gef. Ag 41.8, S 23.9, $\frac{2}{3}$ N 10.5.

Der etwas zu hohe Silberwert rührt von okkludiertem Nitrat her, das wegen der raschen Zersetzlichkeit der Substanz schwer auszuwaschen war.

Apparatur zum Arbeiten mit flüssigem Ammoniak.

(Gemeinsam mit Hrn. Dr. Hermann Holch.)

Der obere Teil der Zeichnung (Fig. 1, 1—12) stellt schematisch die Trocknungssysteme für das aus Bomben entnommene Ammoniak und Stickstoffgas dar. Im unteren Teil links befindet sich die Abzweigung (13) zur Hochvakuum-Pumpe, während rechts (14—18) die zum eigentlichen Reaktionsgefäß (19) führende Leitung skizziert ist.

⁹⁾ A. Kurtenacker u. E. Goldbach, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **106**, 177 [1927].

Dasselbe ist in Fig. 2 nochmals wiedergegeben und besteht aus zwei in ihrem oberen Teile übereinander gekreuzten Schenkeln, deren jeder gut 70 ccm Flüssigkeit fassen kann. Durch ein in der Kugel angebrachtes Wattefilter kann nun bequem die Lösung des einen Schenkels zu der des anderen gegossen werden, ohne daß bei der dazu erforderlichen

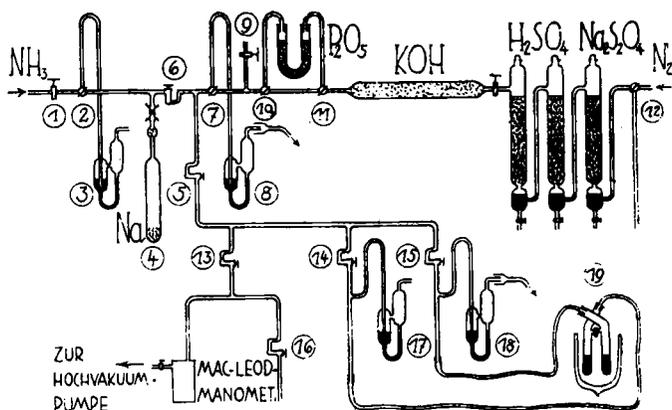


Fig. 1. Apparatur zum Arbeiten mit flüssigem Ammoniak.

Gefäßneigung das Filtrat in den zur Gasleitung führenden Gummischlauch eindringt. Auch das Auswaschen eines erzeugten Niederschlages mit flüssigem Ammoniak geschieht leicht und sicher durch einfaches Hin- und Herneigen des Gefäßes.

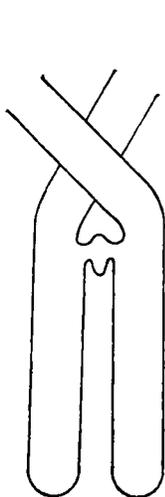


Fig. 2.



Fig. 3.

Zur Ingangsetzung der Apparatur gibt man in beide Schenkel des Reaktionsgefäßes die in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel zur Reaktion zu bringenden Körper. Nach Einsetzung eines trocknen Wattefilters in die Kugel verbindet man die offenen Schenkel-Enden durch weiche, einfach durchbohrte Gummistopfen, in denen kurze Glasröhren an langen, beweglichen Vakuum-Schläuchen stecken, mit der Glasleitung. Dann schließt man die Ammoniak- und Stickstoff-Zuleitung durch die Dreiweghähne

2 und 7 ab und erzeugt gleichzeitig im Gefäß 4 über die Vakuum-Hähne 5, 6 und 13 und im Reaktionsgefäß über die ebenfalls geöffneten Hähne 14 und 15 (16 bleibt geschlossen) Hochvakuum. Nun wird Hahn 6 geschlossen, das einige Natrium-Schnitzel enthaltende auswechselbare Rohr 4 mit flüssiger Luft gekühlt und in ihm das aus einer Bombe (durch 1 und 2) strömende Ammoniak zur Entfernung von Verunreinigungen und Feuchtigkeit vorkondensiert. Dabei ist der Dreiweghahn 2 gleichzeitig mit dem auch als Manometer dienenden Quecksilber-Ventil 3 verbunden, so daß nicht-kondensiertes Gas stets entweichen kann. Hat man etwa 80 ccm blaue Natrium-Lösung erhalten, so wird Hahn 13 geschlossen, die Hochvakuum-Pumpe abgestellt und nachdem die Ammoniak-Zuführung abgedrosselt wurde, das Natrium-Gefäß 4 ohne Außenkühlung mit dem Manometer-Ventil 3 in Verbindung gelassen, wobei ein geringer Teil des Ammoniaks als Vorlauf absiedet. Dann bringt man das Reaktionsgefäß 19 in ein mit Hilfe von flüssiger Luft gut gekühltes Aceton-Bad und öffnet endlich langsam den Vakuum-Hahn 6. Im Verlaufe einiger Zeit destilliert das flüssige Ammoniak in die Schenkel des Reaktionsgefäßes.

Der bei den Versuchen benötigte Stickstoff gelangt aus der Bombe über den Dreiweghahn 12 in einige zuerst mit Gasperlen und frischer Natriumhyposulfit-Lösung (zur Befreiung von Sauerstoff), dann mit konz. Schwefelsäure beschickte Waschtürme. Dann durchströmt er ein mit geschmolzenem Ätzkali gefülltes langes Rohr und kann, wenn nötig, über die Dreiweghähne 10 und 11 durch Phosphorperoxyd von den letzten Feuchtigkeits-Spuren befreit werden. Wird bei Hahn 9 der so getrocknete Stickstoff nicht sonstigen Zwecken entnommen, so kann er entweder über den Dreiweghahn 7 in die übrige Apparatur eintreten oder sie durch das immer mit der Stickstoff-Leitung in Verbindung stehende Quecksilber-Ventil 8 verlassen.

Sämtliche Quecksilberventile, deren praktische Form einer Arbeit von Zintl und Kohn¹⁰⁾ entnommen wurde, sind mit der Wasserstrahl-Pumpe durch ein über das Ende lose geschobenes Rohr, wie dies bei 8 und 18 angedeutet ist, verbunden. Die Ventile 17 und 18 sind nicht unbedingt notwendig, doch entlasten sie das Quecksilber-Ventil 3 und erleichtern das Hantieren mit dem aus dem Kältebad genommenen Reaktionsgefäß.

KSN, KNH₂.

(Gemeinsam mit Hrn. Dr. Hermann Holch.)

In den einen Schenkel des Reaktionsgefäßes bringt man 1 g der reinen Hydroverbindung, in den anderen 2—2.5 g von Krusten möglichst befreites Kalium. Dazu gibt man als Katalysator etwa 0.2 g mit wenigen Milligrammen Eisenoxyd vermischten Platinschwamm und kondensiert nach Verbindung mit der Vakuum-Apparatur in beiden Schenkeln je etwa 35 ccm reines Ammoniak. Durch Anwärmen mit der Hand und jeweiliges kurzes Aufsiedenlassen gelingt es leicht, den Tetrahydroschwefelstickstoff fast farblos zu lösen und die anfänglich tiefblaue Kalium-Lösung unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. in eine durch vorhandene Verunreinigungen mehr oder weniger gelb gefärbte Amid-Lösung überzuführen. Ist dies geschehen, so filtrierte man sie durch das Wattefilter in die Lösung der Hydroverbindung. Es entsteht sofort ein gelber, gequollener Niederschlag. Man setzt die Kalium-amid-Lösung nur portionsweise zu und trägt durch gutes Vermischen von Lösung und Niederschlag nach jedesmaligem Zusatz Sorge, daß der gelbe Körper nicht an den Glaswänden, von denen er später nur schwer zu entfernen ist, haften bleibt. Hat man alles Amid verbraucht, so mischt man das Reaktionsprodukt durch vorsichtiges Hin- und Herneigen des Gefäßes wiederholt gut durch, wobei der Körper einheitliche kleinkrystalline Gestalt annimmt.

¹⁰⁾ E. Zintl u. O. Kohn, B. 61, 189 [1928].

Nun gibt man das Gefäß zum Absitzenlassen in das Aceton-Kältebad zurück. Nach etwa 1—2 Stdn. wird die überstehende gelbe Flüssigkeit in den zur Bereitung des Amids dienenden leeren Schenkel zurückfiltriert, dann der andere Schenkel mit dem Niederschlag sehr langsam in ein flüssige Luft enthaltendes Dewar-Gefäß eingetaucht. Dadurch wird wieder neues Ammoniak über der Kaliumverbindung zu weiterem Auswaschen wie eben beschrieben zurückkondensiert. Nach 3-maligem Auswaschen läßt man alles Ammoniak über die Quecksilber-Ventile 3, 17 und 18 verdunsten. Zum Absprengen der Niederschlags-Krusten von den Wandungen taucht man den Schenkel in flüssige Luft und löst durch vorsichtiges Klopfen und Erwärmen mit der Hand die Substanz möglichst vom Glase.

Um den so bereiteten reinen Körper unter vollkommenem Luft-Abschluß in die zur Analyse dienenden Kugeln einzuschmelzen, hat sich die in Fig. 3 gezeichnete „Spinne“ bewährt. Es ist ein unten geschlossenes und nur auf der einen Hälfte mit Ansatzstutzen versehenes Rohr. Über sämtliche Stutzen werden mittels Vakuum-Schläuche (in der Zeichnung weggelassen) die verengten Stiele von (etwa 15 mm Durchmesser besitzenden) Glaskugeln geschoben, deren Leergewicht vorher festgestellt worden ist. Man verschließt die Spinne mit einem Gummistopfen und befreit sie durch Verbindung mit dem Hochvakuum (über Hahn 16) sorgfältig von den letzten Mengen Feuchtigkeit und Luft. Nun läßt man sowohl in das Einfüll- als auch Reaktionsgefäß (über den Dreiweghahn 7) sorgfältig getrockneten Stickstoff lebhaft einströmen. Dabei wird von den beiden Hähnen 14 und 15 jener geschlossen, der direkt mit dem den Niederschlag enthaltenden Schenkel des Reaktionsgefäßes in Verbindung steht. Verläßt der Stickstoff bei den Überdruck-Ventilen (3, 17 und 18) die Leitung wieder, so entfernt man den Gummistopfen der Spinne, zieht über ihre Öffnung einen weiten, etwa 10—15 cm langen Gummischlauch, der mit einem einfach durchbohrten Stopfen lose verschlossen wird. Nun nimmt man den einen Stopfen am Reaktionsrohr, der die Außenluft von der Substanz fern hält, ab, wobei Stickstoff ausströmt und bringt den Schenkel möglichst rasch und tief durch den Gummischlauch (der die Luft noch besser ausschließt) in den Glashals der Spinne. Durch entsprechende Neigung der beiden Gefäße läßt sich die lose Substanz im Reaktionsrohr bequem in die Spinne überfüllen, so, daß zunächst die Ansatzstutzen noch frei von Substanz bleiben. Dann zieht man das Reaktionsgefäß aus dem Hals der Spinne zurück und verschließt es. Die Spinne selbst wird wieder mit einem einfach durchbohrten Stopfen versehen, durch den ein unten stempelartig verbreiteter Glasstab vorher lose geschoben wurde. Die Stopfen-Bohrung ist so weit, daß aus ihr der Stickstoff bequem entweichen kann. Nun zerkleinert man die Substanz mit Hilfe des Glasstabes im ständig strömenden Stickstoff, indem man sie gegen den nicht mit Stutzen versehenen Teil des Glasbodens drückt. Dann verschließt man die Spinne und evakuiert mit der Quecksilber-Pumpe, um okkludiertes Ammoniak zu beseitigen. Nun läßt man neuerdings Stickstoff einströmen und setzt den durchbohrten Stopfen auf. Durch die Bohrung führt man einen handlichen Kupferdraht ein, an dessen einem Ende ein biegsamer Stahldraht angelötet ist. Durch geeignete Gefäßstellung und leichtes Klopfen gelingt es gut, die Substanz mit Hilfe des Stahldrahtes durch die verengten Ansatzstücke in die Kugeln zu bringen. Dann schmilzt man das Ansatzstück an der Verengung ab und bringt die volle Kugel nach Füllung der übrigen mit ihrem sorgfältig gereinigten Ansatzstück wieder zur Wägung. Die Differenz zwischen der ersten liefert das Gewicht des in der Kugel enthaltenen Körpers. — Es gelang so, bei einer jedesmaligen gesamten Versuchsdauer von etwa 3 Tagen, 5 Kugeln mit insgesamt 1 g Substanz für die Analyse zu füllen.

Zur Kalium-Bestimmung bringt man eine Kugel in einen dickwandigen Erlenmeyer-Kolben, füllt ihn mit trockenem Stickstoff und zertrümmert die Kugel. Dann leitet man zur Zerstörung der Substanz feuchten Stickstoff in den Kolben, gibt, wenn die Zersetzung weit genug fortgeschritten ist, wenig Wasser hinzu und oxydiert auf dem Wasserbade mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd. Dann erst säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, zerstört durch weiteres Erwärmen das überschüssige Peroxyd vollkommen und spült nach gehörigem Einengen in eine kleine Platinschale. Dort wird nach Verjagen der freien Säure das Kalium als Sulfat gewogen.

Zur Ermittlung des Schwefels wird ebenfalls eine Analysen-Kugel in trockenem Stickstoff zertrümmert und dann rasch in den Kolben ein passendes Reagensglas gestellt, in dem etwas reines Brom mit Wasser überdeckt ist. Dann verschließt man den Kolben mit einem eingeschliffenen gebogenen Sicherheitsrohr, in dem ebenfalls etwas Bromwasser als Sperrflüssigkeit gegeben wurde und überläßt den Inhalt einige Stunden sich selbst. Nun gibt man wiederum vorsichtig wenig Wasser hinzu, spült den Reagensglas-Inhalt und die Sperrflüssigkeit in den Kolben und vertreibt durch Erwärmen auf dem Wasserbade den Hauptteil des überschüssigen Halogens. Den Rest beseitigt man durch Zugabe von reinem Zinkpulver, filtriert und nimmt wie üblich die Bariumsulfat-Fällung vor.

Trotz vieler Mühe und vieler Versuche gelang es nicht, den gesamten Stickstoff zu fassen. Als beste Analysen-Methode erwies sich noch die saure Verseifung mit konz. Salzsäure unter Druck. Dazu wurde die Analysen-Kugel im mit Stickstoff gefüllten Bombenrohr geöffnet und dann der Einwirkung von 1 ccm konz. reiner Salzsäure, die sich in einem Gläschen befand, zuerst bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Nun erhitzt man 4 Stdn. auf etwa 200°. Nach dem Öffnen des Rohres wird das gebildete Ammoniumsalz mit Lauge zerlegt und das sich entwickelnde Ammoniak in titrierter Säure aufgefangen. Als bester Wert von mehreren, untereinander abweichenden Zahlen ergab sich der in der Zusammenstellung angegebene.

0.1093 g Sbst.: 0.1377 g K_2SO_4 . — 0.1113 g Sbst.: 0.1894 g $BaSO_4$. — 0.1723 g Sbst.: 0.2130 g K_2SO_4 . — 0.1079 g Sbst.: 0.1831 g $BaSO_4$. — 0.0628 g Sbst.: 7.49 ccm $n_{10}^{20}ClH$.

KSN, KNH_2 . Ber. K 55.7, S 22.9, N 20.0. Gef. K 56.5, 55.5, S 23.4, 23.3, N 16.7.



Zur Darstellung wird zur Lösung von 3 g Schwefelstickstoff in etwa 30 ccm flüssigen Ammoniaks eine ebensolche von 7.5 g Bleijodid (oder 8 g $PbJ_2, 2NH_3$) gegeben. Erst beim Kühlen des Reaktionsgefäßes setzt sich langsam, besonders an den Glaswandungen, ein krystalliner, rotbrauner Körper ab. Beim Auswaschen wird er feinpulvrig und manchmal olivgrün gefärbt. Doch geht beim Abdunsten des flüssigen Ammoniaks diese Farbe wieder in ocker bis orange über. Ausbeute: 3 g.

Der verwandte Schwefelstickstoff war frei von Schwefel und Ammoniumsalzen. Das käufliche (92—93-proz.) Bleijodid war zur Reinigung vorher mit flüssigem Ammoniak in einer Stockschen Filtrier-Schießröhre mit flüssigem Ammoniak extrahiert worden. Das Extraktionsgut verwahrt man in verschlossener Flasche als unter gewöhnlichen Bedingungen ziemlich beständiges $PbJ_2, 2NH_3$ ¹¹⁾.

Zur Blei-Bestimmung versetzt man den in einem Rose-Tiegel befindlichen Körper vorsichtig mit Wasser und fügt etwas verd. Schwefelsäure hinzu. Nach Beendigung der Reaktion raucht man nach weiterem Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure ab und wägt als Bleisulfat.

Um den Schwefel-Gehalt zu ermitteln, schließt man mit einem innigen Gemenge von 10 g trockner Soda und 2 g Kaliumchlorat in einem Nickeltiegel auf, filtriert die ausgelaugte Schmelze und fällt nach dem Ansäuern mit Bariumchlorid. — Den Stickstoff bestimmt man nach Überdecken der frisch bereiteten Substanz mit Wasser durch Zugabe von Lauge als Ammoniak.

0.1989 g Sbst.: 0.1226 g $PbSO_4$. — 0.2010 g Sbst.: 0.4606 g $BaSO_4$. — 0.2265 g Sbst.: 0.1389 g $PbSO_4$. — 0.2820 g Sbst.: 0.6422 g $BaSO_4$. — 0.1022 g Sbst.: 17.68 ccm $n_{10}^{20}ClH$.

$PbN_2S, N_4S_4, 3NH_3$. Ber. Pb 41.2, S 31.9, N 25.1.
Gef. „ 42.1, 41.9, S 31.5, 31.3, „ 24.2.

¹¹⁾ W. Biltz, Ztschr. anorgan. Chem. 124, 242 [1922].



In eine Lösung von 4.6 g Schwefelstickstoff (= $\frac{1}{40}$ Mol.) in 500 ccm über Natrium destillierten Benzols drückt man mit Stickstoff langsam eine aus 1.2 g fett-freien Magnesium-Spänen und 6 g Bromäthyl (je $\frac{1}{20}$ Mol.) in 60 ccm absol. Äther bereitete Grignard-Lösung. Schon die ersten Tropfen bewirken eine braunrote Ausscheidung, die unter schwacher Erwärmung bei weiterem Zusatz des Reagenses sich ständig vermehrt. Zur Vervollständigung der Reaktion spült man den im Darstellungs-Kolben verbliebenen Rest der Äthyl-magnesiumbromid-Lösung mit etwa 40 ccm Äther nach. Nun gießt man die Reaktionsmasse in eine Mischung von 60 ccm 2-n. Salzsäure mit 300 ccm Wasser. Die überstehende, blutrote, benzolische Lösung wird 3-mal mit destill. Wasser gewaschen und über Nacht mit wasserfreiem Chlorcalcium oder Natriumsulfat stehen gelassen.

Am nächsten Morgen destilliert man auf dem Wasserbade die Hauptmenge des Benzols im Literkolben bei höchstens 20–25° und etwa 10–12 cm Druck unter ständigem Durchleiten von trockenem Stickstoff langsam ab. Man hat sich sehr vor Überhitzung zu hüten und wechselt auch nach genügendem Einengen den Liter-Kolben gegen einen kleineren aus, in welchem man unter denselben Bedingungen auf ein Volumen von etwa 30 ccm eindampft. Nun fügt man etwa 70 ccm Gasolin hinzu, das eine geringe Schwefelstickstoff-Fällung hervorruft, und erwärmt sehr vorsichtig weiter, bis nichts mehr übergeht. Nun wird das Ganze im Mehrfachen seines Volumens an Gasolin neuerdings aufgenommen, stehen gelassen und wiederum vom neugebildeten Schwefelstickstoff abfiltriert. Das Filtrat fängt man gleich in dem zur Hochvakuum-Destillation bestimmten Fraktionierkölbchen auf. Durch Verbindung mit der Wasserstrahl-Pumpe wird bei vorgelegtem langen Chlorcalciumrohr und langsamem Zufließen von trockenem Stickstoff durch die Siedecapillare bei gewöhnlicher Temperatur das Gasolin abgesaugt. Es hinterbleiben dann etwa 2 g Roh-ester, d. i. etwa $\frac{1}{3}$ der theoret. Ausbeute.

Um die besonders in konzentriertem Zustande rasch voranschreitende Zersetzung zu vermeiden, wird das Rohprodukt sofort der Fraktionierung im Hochvakuum unterworfen. Zur Schonung der Quecksilber-Pumpe schaltet man nach der Vorlage ein mit Natronkalk gefülltes Rohr und fängt nach Verwerfung eines kleinen Vorlaufs jene Fraktion als rein auf, die bei etwa 0.2 mm Druck zwischen 39–41° (gemessen im strömenden Vakuum) übergeht.

2.580 mg Sbst.: 1.91 mg CO₂, 1.10 mg H₂O. — 3.627 mg Sbst.: 0.742 ccm N (21°, 718 mm). — 0.1303 g Sbst.: 0.4902 g BaSO₄.

Um bei der Schwefel-Bestimmung eine mit Sicherheit eintretende Explosion zu vermeiden, läßt man die Dämpfe der rauchenden Salpetersäure über Nacht in der Kälte auf die im verschlossenen Bombenrohr im Röhrchen befindliche Substanz einwirken.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2\text{N}_2$. Ber. C 19.7, H 5.0, N 22.9, S 52.5, Gef. C 20.2, H 4.8, N 22.4, S 51.7.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde durch Gefrierpunkts-Erniedrigung einer benzolischen Lösung des frisch dargestellten Esters vorgenommen.

0.2459, 0.3068 g Sbst. in 29.0 g Benzol: $\Delta = 0.362^\circ, 0.464^\circ$.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2\text{N}_2$. Ber. M 122. Gef. M 120, 117.



Abgesehen von einigen kleineren Abänderungen, wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von Lengfeld und Stieglitz¹²⁾ gearbeitet.

0.1948 g Sbst.: 0.6116 g BaSO₄. — 2.286 mg Sbst.: 0.376 ccm N (19°, 717 mm).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$. Ber. S 42.7, N 18.7. Gef. S 43.1, N 18.1.

¹²⁾ F. Lengfeld u. J. Stieglitz, loc. cit.

Die kryoskopische Ermittlung des Molekulargewichts in Benzol lieferte:

0.4007 g Sbst. in 28.2 g Benzol: $\Delta = 0.251^\circ$. Ber. M 300. Gef. M 295.

Die Bestimmung des bei der Verseifung mit alkohol. Lauge freier werdenden Äthylamins erfolgte durch Auffangen in überschüssiger titrierter Säure.

0.1973 g Sbst.: 25.2 ccm n_{10} -HCl. — 0.2143 g Sbst.: 27.7 ccm n_{10} -HCl.

Das sind beidemal rund 96% der berechneten Äthylamin-Menge.

Die Untersuchung wurde im Laboratorium von Hrn. Prof. O. Höning Schmid ausgeführt. Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat sie durch Gewährung eines Stipendiums ermöglicht, wofür ich meinen ergebensten Dank zum Ausdruck bringe.

372. Alwin Meuwsen: Über das Trithiazyltrichlorid, $(NSCl)_3$.

(Eingegangen am 12. August 1931.)

Wie man Chlor- und Bromcyan als Halogen-Substitutionsprodukte des Cyanwasserstoffs betrachtet, so kann man die in der Literatur beschriebenen Verbindungen $N_4S_4Cl_4$ und $N_4S_4Br_4$ als Abkömmlinge des Tetrahydro-schwefelstickstoffs ansehen. Das Chlorid wurde bereits 1880 von Demarçay¹⁾ durch Einwirkung von Chlor auf in Chloroform suspendierten Schwefelstickstoff erhalten. Andreocci²⁾ und zur selben Zeit auch Muthmann und Seitter³⁾ bestätigten im wesentlichen die Angaben von Demarçay und legten als Größe des Molekulargewichts die 4-fache der von Demarçay angegebenen einfachen Formel $NSCl$ fest.

Eine Durchsicht der nur von Andreocci veröffentlichten Zahlenangaben zeigte, daß die Verbindung nicht in ganz reinem Zustande zur Analyse gebracht sein konnte. Ihre Reindarstellung gelang nun, wie im experimentellen Teile näher beschrieben ist; die prozentische Zusammensetzung $NSCl$ konnte bestätigt werden. Dagegen ergaben alle in Benzol als Lösungsmittel ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen durch Gefrierpunkts-Erniedrigung einwandfrei, daß das Chlorid im Gegensatz zu den Angaben von Andreocci und Muthmann nur trimer und nicht tetramer ist. Seine Formel ist daher $(NSCl)_3$.

Clever und Muthmann⁴⁾ haben durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefelstickstoff tief bronzefarbene Prismen von der Zusammensetzung $NSBr$ erhalten. Da der Körper nach Angabe der Autoren in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde seine Molekelgröße nur in Analogie zum Chlorid als $N_4S_4Br_4$ festgelegt. Im Hinblick auf die neu vorgenommenen Bestimmungen beim Chlorid dürfte auch das unlösliche Bromid nur als trimerer Körper $(NSBr)_3$ zu betrachten sein.

Das reine Chlorid, durch Behandeln einer Schwefelstickstoff-Suspension in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlor dargestellt und aus dem gleichen Medium umkrystallisiert, stellt hellgelbe bis grünlichgelbe, schön ausgebildete, glänzende Krystalle dar. Feuchtigkeit trübt die Krystall-Oberfläche sofort. Wasser und besonders Lauge wirken in heftiger Reaktion unter Schwarz-

¹⁾ E. Demarçay, Compt. rend. Acad. Sciences 91, 854 [1880].

²⁾ A. Andreocci, Ztschr. anorgan. Chem. 14, 246 [1897].

³⁾ W. Muthmann u. E. Seitter, B. 30, 627 [1897].

⁴⁾ A. Clever u. W. Muthmann, B. 29, 340 [1896].