

## 62. A. Clever und W. Muthmann: Untersuchungen über den Schwefelstickstoff.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefeldichlorid entsteht bekanntlich neben anderen Producten ein in schönen orangerothen Prismen krystallisirender Körper, der nach den Untersuchungen von Ferdos und Gélis<sup>1)</sup> die empirische Formel  $\text{NS}$  besitzt; neuerdings hat Schenck<sup>2)</sup> dargethan, dass der Substanz die Formel  $\text{S}_4\text{N}_4$  zukommt. Schenck ermittelte die Molekulargrösse durch Gefrierpunktserniedrigung in Naphtalinlösung; wir haben zunächst die Siedepunktserhöhung in Schwefelkohlenstofflösung festgestellt und können das Resultat Schenck's bestätigen; zwei Versuche ergaben die Zahlen 182 und 188, während für  $\text{N}_4\text{S}_4$  184 sich berechnet.

Wir haben zunächst die Einwirkung von Brom auf Schwefelstickstoff studirt und dabei folgende Resultate erhalten:

1. Trägt man in eine Lösung von Schwefelstickstoff in Schwefelkohlenstoff Brom im Ueberschuss ein und lässt 24 Stunden stehen, so fällt in reichlicher Menge ein in tief broncefarbenen feinen Prismen krystallisirender Körper aus, der durch schnelles Trocknen auf einem Thonscherben leicht in analysenreinem Zustand erhalten werden kann. Diese Substanz zersetzt sich beim Liegen an feuchter Luft; es entweicht Bromschwefel und es resultirt schliesslich ein hellgelb gefärbter amorpher Körper. Mit Wasser entsteht schweflige Säure und eine eigenthümlich riechende noch nicht näher untersuchte Substanz; ausserdem scheidet sich Schwefel ab und in der abfiltrirten wässrigen Lösung war Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure nachzuweisen.

Die Substanz ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich; es wurde Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aether, Benzol, Toluol versucht; Salpetersäure wirkt oxydirend unter Feuererscheinung; concentrirte Schwefelsäure bildet Stickstoff, Schwefeldioxyd und Bromschwefel.

Die Analyse führte auf die Formel  $\text{N}_4\text{S}_4\text{Br}_4$ :

Analyse: Ber. für  $\text{S}_4\text{N}_4\text{Br}_4$ .

Procen-	N 11.11,	S 25.39,	Br 63.49,
Gef.	» » 11.22, 11.50,	» 25.41, 25.11,	» 63.44, 63.44.

2. Lässt man den beschriebenen Körper an der Luft liegen, so dunstet Bromschwefel ab und er verwandelt sich in eine gelbe,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 31, 702.

<sup>2)</sup> Ber. d. naturforschenden Gesellschaft zu Halle v. 16. Februar 1895.

amorphe, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ebenfalls unlösliche Substanz, welcher die Formel  $N_4S_5Br_2$  zukommt:

Analyse: Ber. für  $N_4S_5Br_2$ .

Procente: N 14.89, S 42.55, Br 42.55.

Gef. » » 15.90, 15.80, 15.74, » 41.25, 44.10, » 42.59, 39.74.

Da die Substanz nicht umkrystallisirt werden konnte, so waren genauere Analysenresultate nicht zu erhalten. Wahrscheinlich ist sie ein Additionsproduct  $S_4N_4SBr_2$ , analog dem von Demarçay<sup>1)</sup> erhaltenen  $S_4N_4SCl_2$ .

Gegen Wasser verhält sich der Körper ähnlich wie der unter 1. beschriebene; man beobachtet Schwefelabscheidung, Bildung von Bromwasserstoff und den oben erwähnten auffallenden Geruch.

3. Lässt man Bromdämpfe in der Kälte auf Schwefelstickstoff einwirken, so wird das Brom begierig absorhirt; die ganze Masse verflüssigt sich und nach einigen Tagen bilden sich prächtige, bis erbsengrosse, tief granatroth gefärbte Krystalle. Diese Krystalle haben die Zusammensetzung  $N_4S_4Br_6$ .

Analyse: Ber. für  $N_4S_4Br_6$ .

Procente: N 8.43, S 19.28, Br 72.29.

Gef. » » 7.30, 7.62, » 20.19, 20.22, » 72.33, 72.10.

Die Substanz ist sehr zersetzlich und verliert an der Luft Brom; auch beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff geht Brom in Lösung. Beim längeren Liegen an der Luft entsteht wieder der unter 2. beschriebene gelbe Körper  $N_4S_5Br_2$ .

Wir haben dann weiter begonnen, die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf den Schwefelstickstoff, sowie auf die beschriebenen Bromderivate zu studiren und sind dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

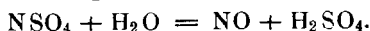
Lässt man eine Lösung von Stickstoffdioxyd ( $NO_2$ ) in Schwefelkohlenstoff auf Schwefelstickstoff einwirken, so scheidet sich nach einigen Stunden an den Wandungen des Gefässes eine weisse Krystallmasse ab, welche man schnell auf einem Thonteller trocknen und in ein gut schliessendes Gefäss bringen muss, da der Körper an der Luft äusserst zerfliesslich ist. Er besteht aus doppelbrechenden, kleinen farblosen Blättchen. Eine Analyse ergab Zahlen, welche annähernd auf die Formel  $NSO_4$  stimmen.

Analyse: Ber. für  $NSO_4$ .

Procente: N 12.72, S 29.09.

Gef. » » 11.30, » 29.41.

Mit Wasser reagirt die Substanz heftig unter starkem Zischen; es entweicht Stickoxyd ( $NO$ ) und Schwefelsäure geht in Lösung. Dies Verhalten würde obige Formel bestätigen:



<sup>1)</sup> Compt. rend. 91, 854.

Wir müssen indessen bemerken, dass die Untersuchung über die Substanz noch nicht abgeschlossen ist und wir zunächst versuchen werden, genauere analytische Zahlen zu erhalten.

Suspendirt man den oben beschriebenen broncefarbenen Körper  $N_4S_4Br_4$  in Schwefelkohlenstoff und digerirt mit Stickstoffdioxyd-Lösung, bis die zuerst eintretende Gasentwicklung aufgehört hat, so erhält man eine tiefrothe Lösung von Brom im Schwefelkohlenstoff, während ein feinpulveriger, aus mikroskopischen Prismen bestehender Körper sich abscheidet. Derselbe besitzt eine schön canariengelbe Farbe und ist ziemlich luftbeständig; erst nach längerem Liegen beginnt er sich unter Stickstoffdioxyd-Entwicklung zu zersetzen. Die Analyse ergab die völlige Abwesenheit von Brom; wir erhielten folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für NSO

Procente: N 22.58, S 53.06.

Ber. für  $N_5S_6O_4$  » » 21.53, » 58.89.

Gef. » » 21.53, » 56.83, 59.06.

Ob der Substanz die einfache Formel NSO oder die complicirtere  $N_5S_6O_4$  zukommt, möchten wir noch nicht endgültig entscheiden; es ist schwierig, den Körper in grösserer Menge analysenrein zu erhalten; unter dem Mikroskop bemerkt man neben den gelben Nadeln regelmässig kleine Mengen eines amorphen, gelben Pulvers, das sich durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff nicht entfernen lässt. Wir möchten die Formel NSO für die wahrscheinlichere erklären, obwohl die Analysen besser auf  $N_5S_6O_4$  stimmen.

Der Körper ist nur bei niederen Temperaturen beständig; schon die Handwärme genügt, um eine plötzliche Zersetzung herbeizuführen. Erwärmt man ein Reagenzglas, in dem sich etwas von der Substanz befindet, mit der Hand, so findet nach einiger Zeit unter plötzlichem Aufflammen mit violetter, glänzendem Licht Verpuffung statt; dabei bilden sich Schwefel, Schwefeldioxyd, Stickstoff und in geringer Menge Oxyde des Stickstoffs.

In kaltem Wasser löst sich der Körper mit gelber Farbe auf; die Lösung reagirt neutral, beim Erwärmen scheidet sich aus der Lösung ein schwarzer Körper ab, der bald unter Entwicklung eines eigenthümlich riechenden Gases in Schwefel übergeht. Der dabei auftretende Geruch ist derselbe, den man beobachtet, wenn man die oben beschriebenen Bromproducte mit Wasser kocht, nur tritt er viel stärker auf; er erinnert an den Geruch, der beim langsamen Verbrennen von Schwefel entsteht, und wir vermuthen, dass er von einem niederen Oxyd des Schwefels herrührt. Wir sind damit beschäftigt, diesen Körper zu isoliren.

Mit Alkohol reagirt die Substanz anders; es entsteht eine tief dunkelrothe Lösung, welche beim Kochen schweflige Säure entwickelt,

während sich eine krystallinische Substanz abscheidet, mit deren Analyse wir beschäftigt sind.

Auch die Substanz  $\text{N}_4\text{S}_5\text{Br}_2$  giebt mit Stickstoffdioxyd eine Verbindung, die schön krystallisirt; eine Reihe von Analysen führte auf die Formel  $\text{N}_4\text{S}_3\text{O}_6$ .

Analyse: Ber. für  $\text{N}_4\text{S}_3\text{O}_6$

Procente: N 22.58, S 38.70.

Gef. » » 22.54, » 38.48.

Sie krystallisirt in grossen, tiefgelben Nadeln, zersetzt sich bei Wasserbadtemperatur unter Feuererscheinung und verhält sich gegen Wasser ähnlich wie die zuletzt beschriebene Substanz. Näher ist sie noch nicht untersucht.

Wir enthalten uns einstweilen jeder Speculation über die Constitution der beschriebenen, merkwürdigen Körper und bitten, diese Mittheilung als eine vorläufige zu betrachten; wir beabsichtigen, die Untersuchung auf die Einwirkung von Chlor und Jod, sowie der Chloride des Phosphors auf den Schwefelstickstoff auszudehnen.

München, chem. Labor. der kgl. bayr. Akad. d. Wissensch.

### 63. Ferd. Tiemann: Bemerkung.

(Eingegangen am 10. Februar).

Einem Ersuchen des Hrn. O. Wallach gern Folge gebend, constatire ich hierdurch, dass ich Hrn. Wallach von den von F. Semmler und mir ausgeführten Arbeiten über Bihydrocarveol erst am 15. August 1895 in Kenntniss gesetzt habe, nachdem ich dieselben in der letzten Juli-Sitzung 1895 vorgetragen und der Redaction zur Drucklegung übergeben hatte. Dieser Umstand ist Anlass zu einem Missverständniss zwischen Hrn. Wallach und mir geworden, welches diese Zeilen zu beseitigen bezwecken, indem sie gleichzeitig feststellen, dass mir die Absicht fernegelegen hat, Hrn. Wallach in der Angelegenheit einen Vorwurf zu machen.