

# Über das Stickstoffpentasulfid.

Von

W. MUTHMANN und A. CLEVER.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Gelegentlich unserer Versuche über den Schwefelstickstoff, die wir in einer vorläufigen Mitteilung<sup>1</sup> vor einigen Monaten beschrieben haben, beobachteten wir häufig das Auftreten einer charakteristisch, äußerst intensiv riechenden Substanz, deren nähere Erforschung uns sehr wichtig erschien, weil sie sich ziemlich leicht aus dem Schwefelstickstoff ( $N_4S_4$ ) bildet. Wir bemerkten das Auftreten dieses Körpers zuerst, als wir die Produkte, welche aus Schwefelstickstofftetrabromid und Untersalpetersäure entstehen, mit Wasser kochten; es findet lebhafte Gasentwicklung statt, und glaubten wir daher damals, daß der von uns gesuchte Körper ein Gas sei.<sup>2</sup> Dies hat sich bei näherer Untersuchung indessen als nicht richtig herausgestellt; es gelang uns bald, nach der beschriebenen Methode eine tiefrote Flüssigkeit zu isolieren, doch immer nur in so geringer Menge, daß einwurfsfreie Analysen nicht gemacht werden konnten. Erst nach langen Versuchen fanden wir Methoden, unseren Körper in größerer Menge zu gewinnen und zu reinigen, und es ergab sich, daß wir Stickstoffpentasulfid,  $N_2S_5$ , unter den Händen hatten. Da diese merkwürdige Verbindung bis jetzt völlig unbekannt war, so möchten wir Darstellung und Eigenschaften im folgenden näher beschreiben.

## Darstellung des Stickstoffpentasulfids.

Die beste Methode, unseren Körper in größerer Menge zu gewinnen, gründet sich auf eine merkwürdige Reaktion, welche bei

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29**, 341.

<sup>2</sup> l. c.

einer Temperatur von etwa  $100^{\circ}$  zwischen Schwefelstickstoff und Schwefelkohlenstoff verläuft. Schließt man 2 g  $N_4S_4$  und 30 g Schwefelkohlenstoff in ein Rohr ein und erhitzt zwei Stunden lang im Wasserbade, so findet völlige Zersetzung des Schwefelstickstoffs statt. Die zuerst gelbrote Lösung hat eine tiefblutrote Färbung angenommen, und zu gleicher Zeit hat sich ein amorpher, gelbbraun gefärbter Körper ausgeschieden. Ein Gas entwickelt sich bei der Reaktion nicht, denn bei den vielen Versuchen, die wir ausgeführt haben, wurde niemals beim Öffnen der Röhren ein Druck bemerkt. Eine Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab zunächst, daß der Schwefelstickstoff völlig verschwunden war. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde von dem amorphen Körper abfiltriert und das Filtrat eingedunstet; es bildeten sich dabei rhombische Schwefelkrystalle und ein rotes dickflüssiges Öl, welch' letzteres die gesuchte Verbindung darstellt. Schwefelstickstoffkrystalle haben wir nie beobachten können.

Das Öl muß nun von Schwefel befreit werden; dasselbe ist meist von Schwefelkrystallen durchsetzt und scheint von diesem auch kleine Mengen auflösen zu können. Zunächst wurde natürlich versucht, durch Destillation zu reinigen, doch leider ohne Erfolg. Unter Atmosphärendruck zersetzt sich beim Erhitzen die Substanz vollständig; bald langsam unter Stickstoffentbindung, bald plötzlich mit leichter Verpuffung. Unter 10 mm Druck bei circa  $50^{\circ}$  geht zwar ein Teil unverändert über, doch ist die Ausbeute so nur eine äußerst geringe. Mindestens 90 % zersetzen sich und zwar unter Gasentwicklung (Stickstoff); im Rückstand lassen sich leicht Schwefel und Schwefelstickstoff nachweisen.

Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, verfahren wir daher in folgender Weise: 30 g  $N_4S_4$  wurden mit 500 ccm reinstem, zuerst über Ätzkali und dann über Kalomel destilliertem Schwefelkohlenstoff in einen Autoklaven eingeschlossen und im Dampfbade zwei Stunden lang auf 5 Atmosphären Druck gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit filtriert, der Schwefelkohlenstoff zum größten Teil abdestilliert und der Rest durch Eindunsten im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird sodann mit ganz wasser- und alkohol-freiem Äther digeriert, der das rote Öl vollkommen auflöst, wenn man ungefähr 500 ccm anwendet. Der größte Teil des Schwefels bleibt dann, besonders wenn man schnell arbeitet, ungelöst zurück. Um den vom Äther gelösten Schwefel abzuschneiden, bringt man den Kolben in eine Kältemischung von  $-25^{\circ}$  und läßt unter häufigem

Umschütteln etwa eine Stunde darin stehen. Dann filtriert man ab und läßt den Äther in trockener Luft verdunsten; wir verwendeten dazu eine große Glasglocke, unter der sich eine Schale mit Chlorcalcium befand. Den Äther abzudestillieren, ist nicht ratsam, da bei dieser Operation ein Teil der Substanz wieder zerfällt. Nach dem Verdunsten des Äthers bleiben 8—10 g eines tiefdunkelrot durchsichtigen Öles zurück, das zunächst mit einer dünnen, gelblich opalisierenden Haut überzogen ist; man filtriert durch Papier unter Anwendung der Saugpumpe und erhält so den Körper in reinem Zustande. Eventuell muß man nochmals mit Äther von  $-25^{\circ}$  aufnehmen und die Operation wie oben wiederholen; das von uns analysierte Produkt war zweimal gereinigt worden. Enthält der Körper keinen Schwefel mehr, so scheidet er sich beim Eindunsten der ätherischen Lösung in der Winterkälte in metallisch glänzenden, undurchsichtigen Krystallen ab, die dünne, nach einer Axe stark verlängerte, meist am Ende zerfaserte Täfelchen darstellen; dieselben sehen Jodkrystallen sehr ähnlich. Die Abscheidung in dieser Form betrachten wir als ein Kriterium für die Reinheit der Substanz.

Die Ausführung der Stickstoffbestimmung geschah nach DUMAS: In ein beiderseits zu Kapillaren ausgezogenes Glasrohr wurden 0.1 bis 0.2 g mit einem Aspirator eingesogen, dann die eine Kapillare zugeschmolzen und nach der gewöhnlichen Methode verfahren. Beim Erhitzen muß man sehr vorsichtig sein und darf direkt unter der Substanz die Flammen des Ofens überhaupt nicht anzünden, sonst finden Explosionen unter Zertrümmerung des Verbrennungsrohres statt. Die offene Kapillare war in körniges Kupferoxyd eingebettet.

Um den Schwefel zu bestimmen, wurde mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei  $230^{\circ}$  oxydiert.

Die Analysen ergaben folgendes:

0.1356 g	gaben 17.8 ccm N bei $13^{\circ}$ und 717 mm.
0.1678 g	gaben 1.0410 g $\text{BaSO}_4$ .
0.1146 g	gaben 0.7138 g $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{N}_2\text{S}_5$ :	Gefunden:
N 14.88 %	14.85 %
S 85.12 %	85.12 und 85.49 %

Es muß bemerkt werden, daß man die Substanz nach der Darstellung sofort analysieren muß, da dieselbe leicht zersetzlich ist. Namentlich im Sommer bei feuchter Luft tritt sehr bald Gasentwicklung auf und es bilden sich Schwefel und Schwefelstickstoff

$N_4S_4$ . Der letztere ist schwierig zu entfernen und man findet leicht zuviel Stickstoff, weshalb wir zuerst eine Zeitlang glaubten, unsere Substanz habe die Formel  $NS_2$ , eine Ansicht, welche durch obige mit absolut reinem Material ausgeführte Analyse berichtigt wurde.

Um die Formel  $N_2S_5$  zu bestätigen, haben wir eine Molekulargewichtsbestimmung unseres Körpers ausgeführt und zwar in Benzol. Dieselbe ergab Folgendes:

Angewendet: Benzol	. 17.0 g.
„ Substanz	0.1056 g.
Gefrierpunktserniedrigung	0.165°.
Molekulargewicht . . .	186.
Berechnet für $N_2S_5$ . . .	188.

Diese Bestimmung bestätigt das Resultat der Analyse vollkommen und glauben wir damit genügende Beweise für die Formel  $N_2S_5$  gebracht zu haben.

Um aufzuklären, wie die Reaktion verläuft, nach welcher das Stickstoffpentasulfid sich bildet, haben wir auch jenen oben erwähnten amorphen Körper analysiert, welcher sich als Nebenprodukt bildet, wenn man Schwefelstickstoff mit Schwefelkohlenstoff erhitzt. Wir erhielten Zahlen, welche annähernd auf die Formel CNS stimmen:

0.1177 g Substanz gaben	0.0797 g $CO_2$ .
0.2287 g „ „	0.8967 g $BaSO_4$ .
0.1213 g „ „	26.4 ccm N bei 11° und 714 mm.

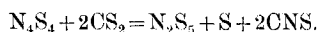
Daraus ergibt sich:

Gefunden:	Berechnet für CNS:
C 18.47 %	20.69 %
S 53.85 %	55.17 %
N 24.68 %	24.13 %

Die Analyse stimmt nicht recht befriedigend; es ist dies dem Umstande zuzuschreiben, daß die Substanz amorph erhalten wird und nicht zum Krystallisieren gebracht werden kann. Wir schlossen daraus, daß ein Polyrhodon  $(CNS)_x$  vielleicht der Körper  $C_3N_3S_3$  vorliegt. In trockenem Zustande bildet diese Substanz ein ockerfarbenes, äufsert feines Pulver, welches unter dem Mikroskop sich als aus isotropen, gelbroten, rundlichen Partikeln von 0.02—0.03 mm Korngröße bestehend erweist. Der Körper ist sehr hygroskopisch und hält das Wasser hartnäckig zurück; auch die letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff und  $N_2S_5$  sind nur sehr schwierig zu entfernen. Wir zweifeln indessen nicht, daß die oben angegebene Formel die richtige ist.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz, scheinbar unverändert; durch Wasser wird sie in amorphem Zustande wieder abgeschieden, doch ist das so erhaltene Pulver schön citronengelb gefärbt. In ihren Eigenschaften gleicht sie dem von WÖHLER<sup>1</sup> und LIEBIG<sup>2</sup> durch Oxydation von Rhodanwasserstoffsäure erhaltenen Pseudoschwefelcyan  $C_3N_3S_3H$ . Auch wir fanden bei der Verbrennung regelmäßig Wasserstoff und zwar bis zu 1%, möchten diesen Umstand jedoch hygroskopischem Wasser zuschreiben. Wir haben die Darstellung eigens unter peinlichem Ausschluss von Wasser wiederholt, sowohl der Schwefelkohlenstoff als auch der Schwefelstickstoff waren sorgfältig getrocknet worden; trotzdem entstand die Substanz in einer Menge, welche der des angewendeten Schwefelstickstoffs fast gleich kam. Der Körper kann also ursprünglich Wasserstoff nicht enthalten haben.

Die Reaktion verläuft demnach nach folgender Gleichung:



Im Moment des Entstehens tritt Polymerisation des CNS ein.

#### Andere Bildungsweisen des Stickstoffpentasulfids.

Tetrachlorkohlenstoff reagiert mit Schwefelstickstoff ganz ähnlich wie der Schwefelkohlenstoff. Wenn man 2 g  $N_4S_4$  mit 30 g  $CCl_4$  einige Stunden lang im Rohr auf 125° erhitzt, so zeigt der Röhreninhalt dasselbe Aussehen, wie dies beim Schwefelkohlenstoff der Fall ist. Es entsteht eine dunkelrote Lösung und ein amorpher tiefbraunschwarzer Körper. Von der Lösung wurde nach dem Filtrieren der Chlorkohlenstoff abdestilliert; es bleibt Schwefel und Stickstoffpentasulfid zurück. Das letztere ist indessen stark verunreinigt und lässt sich schwer isolieren; es ist mit kleinen Mengen organischer Substanzen vermennt und man erhält es als eine zähe Masse, während das reine Produkt eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit ist. Wir haben daher diese Darstellungsmethode, die keine Vorteile vor der mit Schwefelkohlenstoff bietet, nicht näher ausgearbeitet.

Das amorphe Nebenprodukt, welches nach dem Trocknen fast schwarz aussieht, haben wir nicht analysieren können, da es sich mit größter Leichtigkeit unter Entwicklung von Schwefeldioxyd

<sup>1</sup> *Gilbert's Ann.* (1821) **69**, 271.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* (1829) **15**, 545.

zersetzt. Eine qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von C, N, S und Cl, und zwar von allen vier Körpern in ziemlicher Menge. Die Zersetzung, offenbar hervorgerufen durch die Feuchtigkeit der Luft, beginnt schon während des Trocknens, was leicht an dem intensiven Geruch nach schwefeliger Säure zu erkennen ist.

Beim Erhitzen von Schwefelstickstoff mit Äther oder Benzol auf  $110^{\circ}$  bzw.  $125^{\circ}$  entsteht kein Stickstoffpentasulfid; der Hauptsache nach bilden sich Schwefel und Stickstoff; in den Röhren herrscht sehr starker Druck. Mit Äther entsteht ein Körper, der stark nach Acetamid riecht, doch in so geringer Menge, daß er nicht isoliert werden konnte; mit Benzol erhält man eine Lösung, welche einen sehr intensiven, charakteristischen Geruch nach oleum absynthii zeigt. Diese Reaktionen wurden nicht weiter verfolgt.

Eine Reaktion, mit Hilfe deren Stickstoffpentasulfid leicht sich darstellen läßt, möchten wir noch kurz erwähnen. Suspendiert man Thiotrithiazylchlorid<sup>1</sup> in etwa 98% Methylalkohol und fügt unter heftigem Schütteln Zinkstaub hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst lauchgrün; nach einiger Zeit verschwindet diese Farbe und macht einer intensiv dunkelroten Platz. Filtriert man dann schnell ab und läßt im Vakuum eindunsten, so erhält man neben Schwefelstickstoff beträchtliche Mengen von Stickstoffpentasulfid. Zum Gelingen der Operation ist es notwendig, in der Kälte zu arbeiten und das Digerieren mit Zinkstaub rechtzeitig zu unterbrechen, sonst zersetzt sich das Pentasulfid unter Bildung von  $N_4S_4$ , S, N und  $ZnS$ .

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß aus dem Thiotrithiazylchlorid  $N_3S_4Cl$  das Zink zunächst das Chlor herausnimmt; das Radikal  $N_3S_4$ , welches für sich nicht bestehen kann, zerfällt sodann in  $N_4S_4$  und  $N_2S_5$ .

Das Stickstoffpentasulfid bildet sich überhaupt sehr leicht bei der Zersetzung von Schwefelstickstoff und seinen Derivaten. Bringt man beispielsweise einige Kryställchen Schwefelstickstoff durch Reiben oder durch Schlag zur Explosion, so bilden sich rote Nebel, die an ihren Eigenschaften leicht als Pentasulfid zu erkennen sind. Ebenso bilden sich regelmäßig kleine Mengen von Pentasulfid, wenn man eine der Verbindungen des Schwefelstickstoffs mit Halogen, salpetriger- oder Salpetersäure mit Wasser kocht.

<sup>1</sup> Ich habe diese Substanz in Gemeinschaft mit Herrn E. SEITTER eingehend untersucht und werde in einer späteren Abhandlung darüber Näheres mitteilen. Vergl. DEMARCAY, *Compt. rend.* **92**, 726. MUTHMANN.

Je langsamer sich der Schwefelstickstoff zersetzt, um so größer sind die dabei gebildeten Mengen  $N_2S_5$ . Mischt man beispielsweise etwa 0.1 g Schwefelstickstoff mit 2 g feingepulvertem Bleioxyd und erhitzt die in einem Rohr ausgebreitete Mischung vorsichtig mit der freien Flamme, so tritt, von einem Punkte ausgehend, unter Bildung von schweren roten Nebeln Zersetzung ein, und an der oberen Wandung des Rohres zeigen sich bald Tröpfchen von  $N_2S_5$ , die man mit Äther oder Alkohol aufnehmen kann.

### **Eigenschaften und Reaktionen.**

Das Stickstoffpentasulfid bildet eine tiefrote Flüssigkeit, die nur in dünnen Schichten mit prachtvoll blutroter Farbe durchsichtig ist. Dieselbe benetzt das Glas nicht und ist ziemlich leicht beweglich, das spez. Gew. bei  $18^\circ$  wurde zu 1.901 bestimmt. Sie ist, wie oben erwähnt wurde, nur unter teilweiser Zersetzung flüchtig.

In der Kältemischung erstarrt die Substanz zu einer krystallinen, stahlgrauen, dem Jode ähnelnden Masse, der Schmelzpunkt liegt bei  $+10^\circ$  bis  $11^\circ$ . Die Flüssigkeit verbleibt sehr leicht in überscholzenem Zustande; man kann das Erstarren beschleunigen, indem man einige Tropfen Äther zufügt und mit dem Glasstabe reibt.

Der Geruch der Substanz ist äußerst intensiv und charakteristisch; er erinnert entfernt an den des Jodes, ist jedoch mehr süßlich. Die Schleimhäute werden ziemlich stark angegriffen. Bringt man die Substanz auf die Zunge, so bemerkt man zunächst keinen Geschmack, nach kurzer Zeit jedoch stellt sich ein heftiges Brennen ein.

Der Körper löst sich nicht in Wasser, wohl aber in den meisten organischen Lösungsmitteln. Schwefelkohlenstoff nimmt je nach der Temperatur 8—12%, Äther 2—3% auf; schwieriger löst sich die Substanz in Benzol, Alkohol und Chloroform. Während der Körper in reinem Zustande unter Bildung von Schwefel und Schwefelstickstoff sich sehr bald zersetzt, sind die Lösungen verhältnismäßig beständig; eine ätherische Lösung beispielsweise kann man monatelang aufbewahren, wenn man dieselbe vor Licht schützt; unter dem Einfluß des Sonnenlichtes scheidet sich schon nach einigen Stunden eine gelbe Kruste, bestehend aus Schwefel und Schwefelstickstoff, ab.

Das Absorptionsspektrum der Lösungen besteht aus einem breiten Bande, das etwa bei der *D*-Linie beginnt und sich über das Grün bis zum Beginn des Blau erstreckt.

Kocht man die Substanz mit Wasser, so verflüchtigt sich ein kleiner Anteil mit den Wasserdämpfen, während die Hauptmenge sich unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von amorphem Schwefel zersetzt. Ähnlich wirkt Kalilauge; doch ist hier die Zersetzung vollständig und der Ammoniakgeruch deutlicher wahrzunehmen.

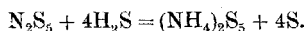
Versetzt man eine alkoholische Lösung von Stickstoffpentasulfid mit sehr wenig alkoholischem Kali oder Natron, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich intensiv violettrot. Diese Färbung ist so charakteristisch, daß man mit Hilfe derselben selbst die geringsten Mengen  $N_2S_5$  deutlich nachweisen kann. Verpufft man z. B. einige Milligramm Schwefelstickstoff — am besten unter Zusatz von etwas Bleioxyd — vorsichtig im Reagenzrohr, schüttelt mit Alkohol und bringt mit Hilfe eines Glasstabes eine Spur Alkali hinzu, so tritt die erwähnte Erscheinung sofort auf. Das Absorptionsspektrum dieser violetten Lösung zeigt zwei dunkle Banden, von denen die eine vom Orange zur Mitte des Grün sich erstreckt, während die andere im Violett liegt.

Die färbende Substanz, zweifellos ein Alkalisulfonitrat darstellend, läßt sich leider nicht isolieren; die Lösung ist unbeständig und hat schon nach einstündigem Stehen ihre Farbe verloren.

Trägt man einige Gramm Stickstoffpentasulfid in alkoholisches Kali ein (wir haben auf  $1N_2S_5$   $2KOH$  angewendet), so erhält man eine außerordentlich tief gefärbte Lösung. Es wurde das dreifache Volum Äther zugesetzt, um das entstandene Salz auszufällen; wir erhielten auf diese Weise ein schwachgelb gefärbtes, feinkrystallinisches Produkt, das sich unter der Flüssigkeit ziemlich gut zu halten schien; sobald man indessen versuchte, dasselbe zu trocknen, trat Zersetzung ein. Wir konnten nachweisen, daß der Körper Alkali, Stickstoff und Schwefel enthielt, also wohl ein Sulfonitrat darstellte. Wir werden versuchen, bei Winterkälte dies Salz wieder zu erhalten.

Alkoholisches Schwefelkali wirkt sofort zersetzend ein; es bilden sich Polysulfide und Ammoniak geht fort.

Leitet man in die alkoholische Lösung von Stickstoffpentasulfid Schwefelwasserstoff ein, so färbt sie sich tiefgelb unter Bildung von Ammoniumpolysulfid. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung:





Konzentrierte Salpetersäure wirkt sehr heftig ein unter Oxydation vom größten Teil des Schwefels zu Schwefelsäure; verdünnte Salz- oder Schwefelsäure bilden Ammoniumsalze unter Abscheidung von Schwefel.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. Dr. LAUBENHEIMER in Höchst a/M. unseren herzlichsten Dank aussprechen, der unsere Untersuchung dadurch wesentlich förderte, daß er in den „Farbwerken“ größere Mengen Schwefelstickstoff für uns herstellen liefs.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1896.

---