und des Pyramidenwürfels ($1 : \frac{1}{2} : \infty$) parallel sind. Die Lage der Fläche ($1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{2}$) ist nämlich durch die Zonen ($1 : 1 : 1$) ($-1 : 1 : \frac{1}{2}$) und ($\infty : 1 : 1$) ($1 : -1 : 1$) gegeben, von welchen die letztere zugleich die Flächen ($1 : 1 : \frac{1}{2}$) und ($1 : \infty : \frac{1}{2}$) enthält.

Ueber den Schwefelstickstoff;

von *J. M. Fordos* und *A. Gélis* *).

Soubeiran **) hat dem Schwefelstickstoff die Formel $S_3 N$ zugeschrieben, und er stützte sich bei der Aufstellung dieser Formel hauptsächlich auf die Einwirkung, welche das Wasser auf diese Verbindung ausübe. Nach seiner Ansicht werden bei dieser Einwirkung die Elemente von 3 Äquivalenten Wasser gebunden, Nichts entwickelt sich, und das Resultat der Bindung des Wassers wäre $S_3 O_3$, NH_3 , HO , das heißt andert-halb-unterschwefligsaures Ammoniak.

Diese Ansicht genügte, uns an der Genauigkeit der Beobachtung zweifeln zu lassen, denn jetzt kennt man nur einfach-unterschwefligsaure Salze, von der Formel $S_2 O_2$, MO , und es mag hier daran erinnert werden, daß in allen Fällen, wo man unterschwefligsaure Salze von anderer Zusammensetzung zu erkennen glaubte, eine genauere Beobachtung uns immer Irrthümer in den Versuchen entdecken liefs.

Es schien uns also von vornherein, daß die Einwirkung des Wassers auf den Schwefelstickstoff nochmals untersucht

*) Compt. rend. XXXI, 702.

**) Diese Annalen XXVIII, 59. D. R.

werden müsse, und wir beschäftigten uns mit dieser Untersuchung, als Laurent in der *Revue scientifique* *) seine Ansichten über die Constitution der ammoniakalischen Verbindungen veröffentlichte. In dieser Abhandlung nimmt er an, die Formel der als Schwefelstickstoff bezeichneten Verbindung sey abzuändern, der Körper enthalte Wasserstoff und habe die Zusammensetzung $S_2 H N$, sey also nicht Schwefelstickstoff.

Die von uns bereits erhaltenen Resultate, wiewohl auch sie mit denen von Soubeiran nicht übereinstimmten, erlaubten uns doch nicht, diese neue Formel anzunehmen; da indeß Laurent's Aussprüche auf einige Versuche gestützt waren, so glaubten wir unsere Versuche wiederholen zu müssen, und jetzt, von der Genauigkeit derselben überzeugt, veröffentlichen wir sie.

Wenn man Ammoniakgas auf Schwefelchlorid einwirken läßt, erleiden diese beiden Körper eine Reihe von Umwandlungen, auf welche wir hier nicht näher eingehen können, und zuletzt erhält man ein rein gelbes Pulver, welches Soubeiran als Eine Substanz enthaltend, als eine Verbindung von Schwefelchlorür mit 2 Aeq. Ammoniak (*chlorure de soufre biammoniacal*) betrachtete.

Dieses Pulver, aus welchem wir mit Hülfe von Lösungsmitteln fünf verschiedene Substanzen ausziehen konnten, giebt bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff Schwefel und eine schön-orangelgelbe Substanz. Wenn man es wiederholt und in der Kälte mit kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff wascht, so entzieht man allen Schwefel, und wenn man dann die so von Schwefel befreite Masse mit siedendem Schwefelkohlenstoff behandelt, bis dieser sich nicht mehr färbt, so zieht man die orangelgelbe Substanz aus, die bei dem Verdunsten der Flüssigkeit sich in Krystallen abscheidet.

*) Quesneville's *Revue scientifique et industrielle* XXXVII, 208. D. R.

Offenbar ist es diese Substanz, in mehr oder weniger unreinem Zustande, welche von Soubeiran als Schwefelstickstoff untersucht wurde, denn sie besitzt die Mehrzahl der Eigenschaften, welche von diesem Chemiker angegeben werden.

Der Schwefelstickstoff bildet im reinen Zustande durchsichtige rhombische Prismen, welche ein lebhaft goldgelbes Pulver geben; aber dieses Pulver darf nur mit Vorsicht bereitet werden, weil ein leichter Stoß mit einem harten Körper es heftig detoniren macht. 5 Centigramm Schwefelstickstoff, in einem Agatmörser mit dem Pistill gestossen, brachten einen Knall hervor, der einem Flintenschuß ähnlich war, und zertrümmerten den Mörser und das Pistill in mehrere Stücke.

Wenn man den Schwefelstickstoff mit einem glühenden Körper berührt, so brennt er ab ohne zu detoniren. In einer am einen Ende zugeschmolzenen Röhre gegen 157° erhitzt, zersetzt er sich unter Explosion zu Stickgas und Schwefel.

Der Schwefelstickstoff hat gepulvert einen schwachen Geruch; durch Reiben erlangt er in hohem Grade die Eigenschaft, an Glas und Papier fest zu haften. Seine Wirkung auf die Schleimhäute ist eine der heftig reizendsten. Das Wasser benetzt ihn kaum und löst ihn nicht auf; Alkohol, Aether, Holzgeist und Terpenthinöl lösen ihn in geringer Menge, aber das beste Lösungsmittel ist der Schwefelkohlenstoff. Der letztere ist nicht ganz ohne Einwirkung auf den Schwefelstickstoff, aber diese Einwirkung geht nur sehr langsam vor sich. Sie ist merkwürdig; wir sahen Auflösungen von Schwefelstickstoff in Schwefelkohlenstoff sich nach einigen Monaten gänzlich entfärben, und wir erkannten unter den Zersetzungsproducten Schwefel, Schwefelcyanwasserstoff und einen goldgelben Niederschlag, welcher das Ansehen der noch nicht genau bekannten Substanz hat, die als Schwefelcyan oder Cyanoxy-sulfid bezeichnet wird. Die mit dieser Substanz angestellten Analysen führten uns zu keiner der dafür aufgestellten

Formeln, aber da man keine ganz bestimmte Angabe für die Zusammensetzung des Schwefelcyans hat, so werden wir die beiden Substanzen genauer untersuchen; sobald wir sie in genügender Menge erhalten haben.

Bei der Analyse des Schwefelstickstoffs richteten wir alle Sorgfalt auf einen etwaigen Gehalt an Wasserstoff, und in allen Versuchen wandten wir beträchtliche Mengen Substanz an, um die Versuchsfehler möglichst zu vermindern.

0,5 Grm. Schwefelstickstoff gaben 0,015 Wasser.

0,5 " " " 0,045 "

1,0 " " " 0,004 "

Diese Versuche, und namentlich der letzte, beweisen hinlänglich, daß der untersuchte Körper keinen Wasserstoff enthält und daß also die von Laurent aufgestellte Formel verworfen werden muß. Wir fügen noch hinzu, daß die Formel $S_2 NH$, welche von diesem Chemiker für den Schwefelstickstoff vorgeschlagen wurde, einer andern Substanz anzugehören scheint.

Nachdem wir den Beweis geführt haben, daß die in Frage stehende Verbindung keinen Wasserstoff enthält und somit allerdings eine Verbindung von Schwefel mit Stickstoff ist, wird es leicht seyn zu zeigen, daß dieser Schwefelstickstoff nicht die von Soubeiran angegebene Zusammensetzung hat. Die von Letzterem aufgestellte Formel verlangt 77,32 pC. Schwefel und 22,68 Stickstoff. Die Zahlen, welche wir erhalten haben, sind weit davon entfernt und entsprechen der Formel

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet	gefunden			
Schwefel	69,56	69,47	68,83	69,95	69,06
Stickstoff	30,44	30,38	31,01	30,50	—

Dieses Resultat wird noch bestätigt durch die Untersuchung der Einwirkung, welche Wasser und Alkalien auf diesen Körper ausüben.

Nach Soubeiran wirkt kaltes Wasser langsam auf den Schwefelstickstoff ein und verwandelt ihn in unterschwefligsaures Ammoniak; in der Hitze geht die Einwirkung rasch vor sich und das gebildete Salz enthält 1 Aequivalent Ammoniak auf $1\frac{1}{2}$ Aeq. unterschweflige Säure.

Nach demselben Chemiker beschleunigen die Alkalien die Umwandlung des Schwefelstickstoffs in Ammoniak und unterschweflige Säure.

Diese Behauptungen sind nicht annehmbar. Die Zersetzung durch Wasser, wie sie Soubeiran annimmt, würde auszudrücken seyn durch das Schema :

Wenn also auch die Formel $S_3 N$ für den Schwefelstickstoff richtig wäre, was nicht der Fall ist, so dürfte sich hier kein Gas entwickeln; es ist aber leicht nachzuweisen, daß bei dieser Zersetzung Ammoniak sich entwickelt. Ferner beobachtet man, daß die Flüssigkeit alle Kennzeichen einer Mischung von unterschwefliger Säure und einer Säure aus der Thionreihe hat.

Die Untersuchung der Zersetzungsproducte zeigte, daß die Einwirkung des Wassers auf den Schwefelstickstoff darzustellen ist durch das Schema :

Dieses Schema erklärt alle beobachteten Erscheinungen, und seine Richtigkeit wird außer Zweifel gesetzt durch die Einwirkung des Kalis auf den Schwefelstickstoff, welche sich folgendermaßen darstellen läßt :

Es bildet sich unterschwefligsaures Salz und schwefligsaures Salz in solchen Verhältnissen, daß beide Salze gleichviel Schwefel enthalten.

*) Im Original steht $9 HO + aq.$

Diese Zersetzungsproducte entstehen offenbar durch zwei verschiedene Einwirkungen, die des Wassers auf den Schwefelstickstoff und die des Kalis auf die bei der ersteren Zersetzung entstehende Trithionsäure. Man weiß, daß diese Säure durch die Einwirkung der Alkalien zu schwefliger Säure und unterschwefliger Säure zerfällt :

Ueber die Verbindungen des Jods und des Phosphors in bestimmten Verhältnissen ;

von *B. Corenwinder* *).

Man begegnet schon bei dem Anfangsstudium der Chemie einer Anzahl binärer Verbindungen, welche nicht bestimmte Zusammensetzungsverhältnisse zeigen und bisher nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Dahin gehören unter andern die Verbindungen des Chlors, des Schwefels und des Jods mit dem Phosphor. Diese Lücken sind meiner Ansicht nach bedauerlich, weil der Anfänger bei ihrer Betrachtung eine unrichtige Vorstellung von den Gesetzen erhalten kann, welche die chemischen Processe und die Verbindungserscheinungen regeln.

In dem Wunsche, diese Lücken auszufüllen, suchte ich ein Lösungsmittel zu benutzen, welches die Mehrzahl der Metalloide auflöst und dessen Anwendung verschiedene Verbindungen in bestimmten Zusammensetzungsverhältnissen hervorbringt. Ich glaube, daß die Chemiker bis jetzt zu wenig danach gestrebt

*) Ann. de chim. et de phys., 3. serie, XXX, 342.