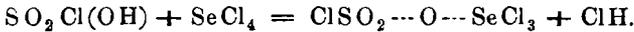


weissen, meist radialfasrig gruppirten Nadelchen bestehenden Krystallkuchen.

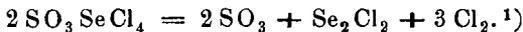
Die Analyse der von anhängendem Sulfurylhydroxylchlorid durch Trocknen zwischen Thonplatten über Schwefelsäure befreiten Verbindung lieferte die Zahlen:

	Berechnet für $\text{SO}_3\text{SeCl}_4$	Gefunden
S	10.63 pCt.	10.82 pCt.
Cl	47.17 -	46.15 -
Se	26.24 -	26.60 -

Der Bildungsprocess lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die neue Verbindung ist in ihrem Aeusseren ähnlich der analogen Schwefelverbindung, zeigt aber doch wesentliche Unterschiede von dieser in ihrem Verhalten; sie zerfliesst zwar ebenso rasch an feuchter Luft wie jene, zersetzt sich aber bei Luftabschluss nicht von selbst bei längerer Aufbewahrung und erleidet keine Zersetzung durch Erwärmen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $165^\circ$ , ihr Siedepunkt bei  $183^\circ$ . Concentrirte Schwefelsäure wirkt kaum auf die Verbindung zersetzend ein. Eine nach Dumas ausgeführte Dampfdichtebestimmung lieferte bei  $209^\circ$  die Zahl:  $d = 3.362$  anstatt der berechneten:  $d = 10.426$ ; es findet somit Dissociation statt, wahrscheinlich nach der Gleichung:



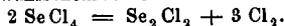
## 526. Friedrich Clausnizer: Ueber weitere Bildungsweisen des Schwefelselenoxytetrachlorids.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

(Eingegangen am 11. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

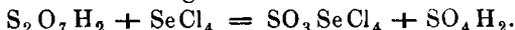
Die Erscheinung, dass conc. Schwefelsäure auf Schwefelselenoxytetrachlorid kaum zersetzend einwirkt<sup>2)</sup>, legte mir den Gedanken nahe, es möchte sich die Darstellung dieser Verbindung auch aus Pyroschwefelsäure und Selen-tetrachlorid mit Umgehung des Sulfurylhydroxylchlorids bewerkstelligen lassen. Bei Anwendung richtiger Mengenverhältnisse (1 Mol. auf 1 Mol.) löste sich das Selen-tetrachlorid beim Erwärmen, und es krystallisirte beim Erkalten die Doppelverbindung aus, welche sich wie bei Verwendung des Sulfurylhydroxylchlorids leicht von anhängender Flüssigkeit befreien liess. (Ein Gehalt

<sup>1)</sup> Eine Dampfdichtebestimmung meines Selenchlorids zeigte mir bei  $218^\circ$  die Dampfdichte:  $d = 3.922$  anstatt der berechneten:  $d = 7.63$ , also findet hier Dissociation statt, und zwar wahrscheinlich nach der Gleichung:



<sup>2)</sup> Siehe vorhergehende Mittheilung.

der Pyroschwefelsäure an überschüssigem  $\text{SO}_3$  verhindert oder verzögert wenigstens die Krystallisation des Schwefel-selentetrachlorids.) Die Reaction ist einfach folgende:



Auch Schwefelsäure und Selentetrachlorid (ca. gleiche Volumina), zusammen erwärmt, lieferten mir die Doppelverbindung, welche in diesem Falle nicht auskrystallisirte, aber doch durch Destillation in freilich unscheinbarer Gestalt als wachsähnliche Masse erhalten werden konnte. Die Reaction verläuft hauptsächlich nach folgender Gleichung:



ein Theil des Selenchlorids wirkt auch nur anhydridisirend nach den Gleichungen:



und



Pyrosulfurylchlorid und Selentetrachlorid im Verhältniss 2 Mol. auf 1 Mol. zusammen erwärmt, geben ebenfalls Schwefel-selentetrachlorid; Pyrosulfurylchlorid wird hier im Ueberschuss zugesetzt, weil als Lösungsmittel nöthig. Der Process ist folgender:



Da die Affinität des Sauerstoffs zum Selen kleiner, die des Chlors grösser als die Affinitäten dieser Körper zum Schwefel<sup>1)</sup>, so lassen sich noch eine Anzahl Bildungsweisen des Schwefel-selentetrachlorids denken. Oxychlorid und Oxyd des Selens haben immer die Neigung ihren Sauerstoff gegen Chlor der Schwefeloxychloride umzutauschen.

Sulfurylchlorid<sup>2)</sup> und Selenoxychlorid<sup>3)</sup> z. B. wirkten zwar in der Kälte nicht auf einander ein, wenigstens nicht in der gewünschten Weise, sie vermischten sich zur grüngelben Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Tagen würfelähnliche Kryställchen von Selenchlorid abschieden; nachdem ich aber das Flüssigkeitsgemisch im Einschmelzrohr einige Stunden auf 170—180° erhitzt hatte, war die ganze Masse krystallinisch fest geworden und in die Doppelverbindung umgesetzt. Die Reaction ist folgende:



1) Michaelis, Jenaische Zeitschrift für Med. u. Nat. 6, 86.

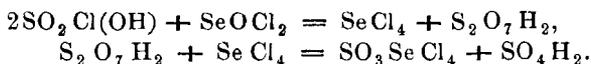
2) Sulfurylchlorid bereitete ich mir nach Melæus Compt. rend. 76, 92 durch gleichzeitiges Einleiten von Chlor und schwefliger Säure in Eisessig und mehrmalige Fractionirung, den Siedepunkt fand ich zu 72—73°.

3) Selenoxychlorid stellte ich am vortheilhaftesten her durch mehrstündiges Erhitzen von Selenigsäureanhydrid und Selenchlorid (im Verhältniss 1 Mol. auf 1 Mol.) im Einschmelzrohr auf 200°. Den Siedepunkt fand ich zu 175—176°.

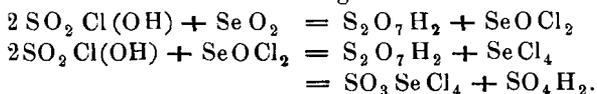
Bei dieser Gelegenheit habe ich auch das spec. Gew. des Selenigsäureanhydrids und der selenigen Säure bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

$$\left. \begin{array}{l} \text{SeO}_2 = 3.9583 \\ \text{SeO}_3\text{H}_2 = 3.0066 \end{array} \right\} \text{ bei } 15.3^\circ \text{ bezogen auf Wasser} \\ \text{von gleicher Temperatur}$$

Auch Sulfurylhydroxylchlorid und Selenoxychlorid, welche schon in der Kälte heftig auf einander einwirkten, gaben nach Erwärmung bis zur vollständigen Lösung des durch die Einwirkung in der Kälte entstandenen Selentetrachlorids beim Erkalten der Lösung das krystallinische Schwefelselenoxytetrachlorid. Der Process verläuft in folgenden zwei Phasen:



Sogar Sulfurylhydroxylchlorid und Selenigsäureanhydrid setzen sich beim Erwärmen um in Schwefelselenoxytetrachlorid und Schwefelsäure nach den Gleichungen:



### 527. Friedrich Clausnizer: Ueber Einwirkung von Sulfurylhydroxylchlorid auf die Chloride des Titans, Antimons, Zinns und Siliciums.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]  
(Eingegangen am 11. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich hoffte hier zu Doppelverbindungen, analog dem Schwefelselenoxytetrachlorid zusammengesetzt, zu gelangen. Beim Titan gelang es mir. Ich liess zu Titantetrachlorid tropfenweise Sulfurylhydroxylchlorid fließen, jeder Tropfen erzeugte eine gelbe, zu Boden fallende Haut, etwas Salzsäure entwich. Nachdem alles Sulfurylhydroxylchlorid zugegeben war, erwärmte ich im Wasserbad, es entwichen reichlich Salzsäuredämpfe, und als Rückstand blieb mir ein trockenes, gelbes, amorphes Pulver, welches an feuchter Luft raucht und theilweise zerfließt, bei Luftabschluss sich lange Zeit aufbewahren lässt, ohne dass Zersetzung bemerkbar. Die Analyse lieferte mir auf Schwefeltitanoxychlorid  $\text{ClSO}_2 \dots \text{OTiCl}_3$  nahezu stimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{SO}_3\text{TiCl}_4$	
Ti	18.59	18.65 pCt.	17.77	pCt.
Cl	—	54.02 -	52.59	-
S	10.37	11.11 -	11.85	-

Die Chloride des Antimons wirken nicht auf reines Sulfurylhydroxylchlorid ein. Das Pentachlorid mischt sich damit, ohne Salzsäure abzugeben, und wirkt nicht zersetzend ein bei längerem Erhitzen im Einschmelzrohr auf  $100^0$  oder monatelangem Stehen im Sonnenlicht. Das Trichlorid schmilzt unter dem Sulfurylhydroxylchlorid beim Erwärmen auf  $70-80^0$  und mischt sich damit bei höherer Temperatur, krystallisirt aber beim Erkalten wieder unverändert aus.