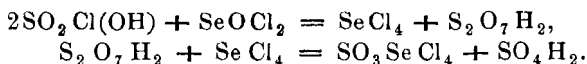
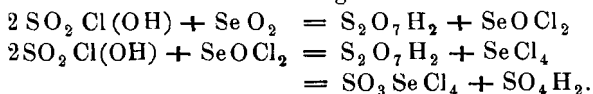


Auch Sulfurylhydroxylchlorid und Selenoxychlorid, welche schon in der Kälte heftig auf einander einwirkten, gaben nach Erwärmung bis zur vollständigen Lösung des durch die Einwirkung in der Kälte entstandenen Selentetrachlorids beim Erkalten der Lösung das krystallinische Schwefelselenoxytetrachlorid. 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 SO_3TiCl_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° oder monatelangem Stehen im Sonnenlicht. Das Trichlorid schmilzt unter dem Sulfurylhydroxylchlorid beim Erwärmen auf $70-80^\circ$ und mischt sich damit bei höherer Temperatur, krystallisirt aber beim Erkalten wieder unverändert aus.

Zinntetrachlorid und Sulfurylhydroxychlorid mischten sich nur theilweise und zeigten keine Veränderung beim Erhitzen im Einschmelzrohr; ebenso verhielten sich Siliciumtetrachlorid und Sulfurylhydroxychlorid.

528. Friedrich Clausnizer: Ueber Versuche, Sulfurylhydroxybromid und Schwefeloxytetrabromid darzustellen.

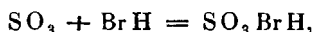
[Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

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

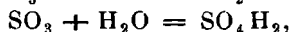
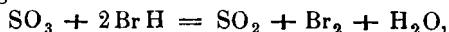
Ueber eine „schwefelsaure Bromwasserstoffsäure“ fand ich nur eine kleine Notiz von Aimé¹⁾, welcher Bromwasserstoff auf Schwefelsäureanhydrid einwirken liess.

Auch ich liess bei meinem ersten Versuch, zu Sulfurylhydroxybromid zu gelangen, trocknen Bromwasserstoff durch ein auf 0° abgekühltes Gefäss, welches Schwefelsäureanhydrid enthielt, streichen; letzteres löste sich allmählig unter Dunkelfärbung der Masse auf, die entweichenden Gase bestanden aus Bromwasserstoff, Bromdampf und schwefliger Säure, zurückblieb eine Flüssigkeit, abgetheilt in 2 Schichten, eine obere helle, bestehend aus conc. Schwefelsäure, etwas Brom und schwefliger Säure und eine untere dunkle, wenig nach Bromschwefel riechend, im Wesentlichen aus Brom bestehend.

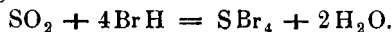
Der Process verläuft somit nicht nach der Gleichung:



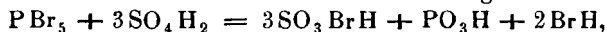
sondern in folgender Weise:



und wahrscheinlich wird etwas schweflige Säure reducirt nach folgender Gleichung:



Bei meinem zweiten Versuch trug ich Phosphorpentabromid in Schwefelsäure ein. Vollständige Lösung des Phosphorbromides trat erst beim Erwärmen ein, dabei färbte sich die Flüssigkeit roth, und es entwichen Bromwasserstoff, Bromdampf und schweflige Säure. Beim Abdestilliren der Masse ging ziemlich constant bei 67° schwach nach Bromschwefel riechendes Brom über, und als Rückstand blieb ein helles, dickflüssiges Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure. Anstatt dass also die Reaction nach der Gleichung verläuft:



tritt schon vor oder zugleich mit der Bildung des Sulfurylhydroxybromids Umsetzung in anderer Weise ein:

¹⁾ Journ. Pharm. 21, 88.