

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.**

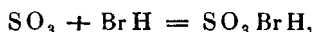
[Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

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

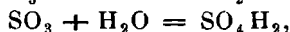
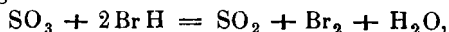
Ueber eine „schwefelsaure Bromwasserstoffsäure“ fand ich nur eine kleine Notiz von Aimé<sup>1)</sup>, welcher Bromwasserstoff auf Schwefelsäureanhydrid einwirken liess.

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.

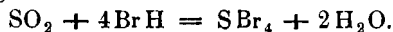
Der Process verläuft somit nicht nach der Gleichung:



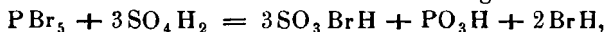
sondern in folgender Weise:



und wahrscheinlich wird etwas schweflige Säure reducirt nach folgender Gleichung:

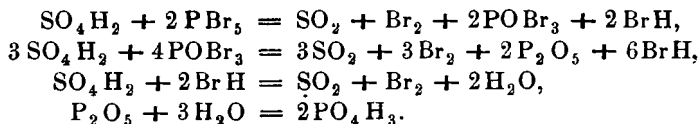


Bei meinem zweiten Versuch trug ich Phosphorpentabromid in Schwefelsäure ein. Vollständige Lösung des Phosphorbromides trat erst beim Erwärmen ein, dabei färbte sich die Flüssigkeit roth, und es entwichen Bromwasserstoff, Bromdampf und schweflige Säure. Beim Abdestilliren der Masse ging ziemlich constant 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:



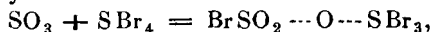
tritt schon vor oder zugleich mit der Bildung des Sulfurylhydroxybromids Umsetzung in anderer Weise ein:

<sup>1)</sup> Journ. Pharm. 21, 88.



In gleich negativem Sinne verlief der Versuch Schwefeloxytetramid darzustellen. Rose<sup>1)</sup> thut eines misslungenen Versuches Erwähnung, welchen er ausgeführt, um durch Vereinigung einer Lösung von Schwefel in Brom mit Schwefelsäureanhydrid zu einer Doppelverbindung zu gelangen; er bemerkte dabei kein Auftreten von schwefeliger Säure.

Ich brachte bei einer Temperatur von  $+6^\circ$  zu verschiedenen Malen eine Lösung von einem Atomgewicht Schwefel in vier Atomgewichten Brom zu Schwefelsäureanhydrid im Verhältniss 1 Mol.  $\text{SBr}_4$  auf 1 Mol.  $\text{SO}_3$  und konnte stets beobachten, wie das Schwefelsäureanhydrid allmählig zerfloss, und durch ein dem Gefäss aufgesetztes Rohr schweflige Säure, durch etwas Brom gefärbt, in constantem Strom entwich. Der Rückstand war ein flüssiges Gemisch von Schwefelsäureanhydrid, schwefeliger Säure und Brom, darunter eine Schichte Brom mit unzersetztem Bromschwefel; man kann somit auf diese Weise kein Schwefeloxytetramid bekommen nach der Gleichung:



sondern es erfolgt Umsetzung nach der folgenden Gleichung:



## 529. Rud. Riekmann: Ueber die Constitution des Ultramarins.

(Eingegangen am 13. November.)

Im Folgenden theile ich der Gesellschaft die Resultate meiner Untersuchungen über Ultramarin in Kürze mit, bemerkend, dass eine ausführlichere Darlegung an anderer Stelle erfolgen wird.

Bekanntlich zerfällt die Fabrikation des Ultramarins in 2 Hauptabschnitte:

- 1) Erzeugung des Glühprodukts, der Ultramarinmuttersubstanz;
- 2) Röstung, Verwandlung in Ultramarinblau.

### I. Ultramarinmuttersubstanz, Ultramarinweiss.

Als Muttersubstanz ist unbedingt das Ultramarinweiss anzusehen, welches zuerst von Ritter dargestellt wurde, und welches durch Auswaschen des Glühprodukts erhalten werden kann. Eine Analyse desselben ergab nach Abzug von Wasser und Rückstand:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.51	S als H <sub>2</sub> S	4.06
Na <sub>2</sub> O	28.20	S abgeschieden	1.66
SiO <sub>2</sub>	35.57		

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 44, 327.