Ueber einige Schwefeloxychloride *);

von *Friedrich Clausnizer*.

(Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität
Tübingen.)

(Hiersu Tafel I, Figur 1.)

H. Rose liefs mehrfach auf Chloride den Dampf des Schwefelsäureanhydrids einwirken und bekam so Doppelverbindungen, deren complicirte Zusammensetzung, besonders bei den Verbindungen des Schwefelchlorids und Selenchlorids mit Schwefelsäureanhydrid, leicht Zweifel in ihre Reinheit und Homogenität hervorrufen konnten.

Wenn Rose wenig Schwefelsäureanhydrid zu auf 0° abgekühltem und mit Chlor möglichst gesättigtem Chlorschwefel destillirte, so bekam er bei 145° siedendes Pyrosulfurylchlorid **), beim Zusammenbringen mit mehr Schwefelsäureanhydrid kam er zu einer festen krystallinischen Masse ***) SCl_6 , 30 SO_2 , welche zwar nicht dem Aussehen nach †), wohl aber im Verhalten dem Schwefelsäureanhydrid ähnlich war und abgesehen von etwas „Mutterlauge“, welche Rose am Boden des Gefäßes bemerkte, selbst nach 17 Jahren nicht verändert erschien. Diese Angabe scheint im Widerspruch zu stehen zu den Beobachtungen von Millon und Michaelis, die beide auf ganz verschiedenen Wegen zu einem und demselben festen Schwefeloxychlorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ gelangten, das sich nach einiger

*) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1878.

**) Berzelius' Jahresbericht 19, 20; Pogg. Ann. 44, 291.

***) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1852, 350; Pogg. Ann. 85, 510.

†) Neuerdings hat Weber (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1876, 174) nachgewiesen, daß die strahligen Schwefelsäureanhydridkrystalle etwas wasserhaltig, daß aber das reine Anhydrid in salpeterähnlichen durchsichtigen Krystallen anschießt.

Zeit unter Flüssigwerden zersetzte *). Millon**) bekam seine „Chlorunterschwefelsäure“ durch Einwirkenlassen feuchten Chlors auf Chlorschwefel; seine Angaben wurden später von Carius***) bestätigt. Michaelis†) stellte „Schwefel-oxytetrachlorid“ dar in kleinen Mengen neben den Zersetzungsproducten SOCl_2 , $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, SO_2 und Cl , indem er zu stark abgekühltem, mit Chlor möglichst gesättigtem Chlorschwefel eine concentrirte Lösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure setzte, in jeder beliebigen Menge aber durch Einwirkenlassen von Chlor und Chlorschwefel auf abgekühltes Sulfurylhydroxylchlorid.

Nach diesen Untersuchungen erscheint es mir höchst wahrscheinlich, daß eben die von Rose erhaltene „Mutterlauge“ aus den Zersetzungsproducten des in geringer Menge gebildeten $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ bestand, daß aber alles Uebrige unverändertes Schwefelsäureanhydrid war.

Auf Selentetrachlorid wirkt nach Rose ††) Schwefelsäureanhydrid in der Kälte wenig ein; in der Wärme bekam er einen grüngelben Syrup, der bei stärkerem Erhitzen sich hellbraun färbte. Bei der Destillation desselben entwich zuerst das überschüssige Schwefelsäureanhydrid, dann ging als braunrother Dampf bei 187° das „schwefelsaure Selenchlorid“ über von der Zusammensetzung $2(\text{SCl}_6, 5\text{SO}_2), 5(\text{SeCl}_4, \text{SeO}_2)$,

*) Nach Michaelis Spaltung in die Componenten SO_2Cl_2 und SOCl_2 (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1873, 1452).

) Journal für praktische Chemie **16, 57; später Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1850, 275; Journal für praktische Chemie **50**, 267.

***) Diese Annalen **100**, 295.

†) Carlsruher Habilitationsschrift. Gießen 1873; diese Annalen **170**, 1.

††) Gmelin, Handb. d. Chem. 6. Aufl. I, **3**, 415; Pogg. Ann. **44**, 815; Berzelius' Jahresber. **19**, 204.

welches nur durch mehrmalige Destillation gereinigt werden konnte.

Die Vermuthung, welche schon Berzelius in seinem Lehrbuch *) ausgesprochen hat, es sei dieser Körper einfach „schwefelsaures Selenchlorid“ $\text{SO}_2, \text{SeCl}_4$ und durch „anhängende Schwefelsäure“ verunreinigt, lag jetzt nach den eingehenden Untersuchungen besonders von Michaelis über das analoge Schwefeloxytetrachlorid vollends nahe und wurde mir nun zur Aufgabe, diese Selenverbindung rein darzustellen, ihre Eigenschaften und ihre Zersetzungen näher zu untersuchen, ihre Analogie mit dem Schwefeloxytetrachlorid festzustellen und schliesslich im Schwefeloxytetrachlorid für ein Schwefelatom, wie hier Selen, so dem Schwefel und Selen mehr oder weniger verwandte Elemente und für die 4 Chloratome Brom einzuführen.

Das zu meinen Versuchen erforderliche *Sulfurylhydroxylchlorid* stellte ich nach Michaelis **) durch Einwirkenlassen von Phosphorpentachlorid im status nascendi auf concentrirte Schwefelsäure dar. Die Fractionirung meines Rohproductes nahm ich, da bei längerem Sieden Zersetzung bemerkbar, in einem langhalsigen, von v. Miller ***) vorgeschlagenen Kolben vor, dessen lange Destillationsröhre, weil die Korkseife sonst sehr stark leiden, weit in den Kühler hineinreichte. Die Eigenschaften des Sulfurylhydroxylchlorids fand ich übereinstimmend mit den von Michaelis u. A. angegebenen, mit Ausnahme des Siedepunktes, welchen ich mit verschiedenen feinen Geissler'schen Thermometern gemessen beim Barometerstand 726 MM. zu 150 bis 151° fand (Michaelis 158,4° corrigirt; Williamson gegen 145°; Behrend 153°).

*) 5. Aufl. 2, 219; Gmelin, Handb. d. Chem. 6. Aufl. I, 2, 415.

**) Habilitationsschrift (s. o.).

***) Diese Annalen 1886, 184.

Von den Thermometern befand sich das untere Drittel im Dampf; ihr Nullpunkt und Siedepunkt war controlirt. Dafs meine Substanz rein war, beweist die ausgeführte Analyse. (Die Substanz wurde wegen ihrer heftigen Zersetzung mit Wasser im Kugelröhrchen mit verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat in eine Röhre eingeschmolzen.)

0,4620 Grm. Substanz gaben 0,5718 AgCl, entsprechend 0,1412 Cl,
und 0,9294 BaSO₄, entsprechend 0,1276 S.

	Berechnet	Gefunden
Cl	30,47	30,57
S	27,46	27,62.

Da ich vermuthete, dafs die Siedepunktsdifferenz zwischen meiner und Michaelis' Beobachtung vielleicht daher rühre, dafs die Messungen bei verschieden hohem Barometerstand ausgeführt wurden, so machte ich Destillationsversuche unter vermindertem und erhöhtem Druck. Bei Anwendung eines Apparates mit Rückflusskühler bemerkte ich aber, dafs schon bei gewöhnlichem Luftdruck das Quecksilber im Thermometer langsam sank, weil theilweise Zersetzung in Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid und Chlor eintrat, welch' letztere am Geruch deutlich erkennbar waren *). Ich machte deshalb meine Bestimmungen in einem einfachen Destillationsapparat mit einem v. Miller'schen Fractionskolben und Abflusskühler. Die Beobachtungsergebnisse sind auf Tafel I graphisch dargestellt. Das Thermometer sinkt, wie man sieht, beim Fallen des Druckes um 20,6 MM., im Mittel nur um 1°.

Bevor ich Sulfurylhydroxylchlorid auf ein Chlorid des Selens einwirken liefs, stellte ich nach den Angaben von Michaelis Schwefeloxytetrachlorid dar, dessen Eigenschaften ich den Angaben von Michaelis ganz entsprechend fand.

*) Williams (nicht Williamson, wie fälschlich in Gmelin's Handb. d. Chem. 6. Aufl. I, 3, 406 angegeben ist) vermuthete Zersetzung in SO₂ und ClH (Journal für praktische Chemie 100, 124).

Das bei Zimmertemperatur aufbewahrte Schwefeloxytetrachlorid war nach $2\frac{1}{2}$ Monaten, das in der Kälte (bei wechselnden, im Allgemeinen aber niederen Temperaturen) aufbewahrte erst nach $3\frac{1}{2}$ Monaten vollständig zerflossen *).

Im Lauf der Untersuchungen über die dem Schwefeloxytetrachlorid analoge Selenverbindung hatte ich eine Anzahl Körper als Ausgangsmaterial nöthig, deren Darstellung und von mir näher untersuchte Eigenschaften ich hier angebe.

Selen

wurde nach Wöhler's **) Vorschrift dargestellt aus 1000 Grm. von den Mansfelder Hüttenwerken bezogenem Selenflugstaub. Das durch eingeleitete schweflige Säure in der Siedhitze niedergeschlagene schwarze Selen wurde durch Destillation aus knieförmig gebogenen, am einen Ende zugeschmolzenen Verbrennungsröhren im Erlenmeyer'schen Verbrennungsofen gereinigt. Einige über das Selen geschichtete Glasscherben verhinderten ziemlich gut ein rasches Ueberschäumen. An Ausbeute bekam ich 240 Grm. reines Selen, also 24 pC. des Flugstaubs.

Selentetrachlorid

stellte ich am vortheilhaftesten dar durch Behandlung reinen Selens mit Chlor in circa 160 CC. langen Röhren. Sie waren am einen Ende offen zur Aufnahme eines dichtschiessenden, mit Gasleitungsrohr versehenen einfach durchbohrten Korkes, am andern Ende zur offenen, mit einem Chlorcalciumrohr zur Abhaltung feuchter Luft verbundenen Spitze ausgezogen; 20 CM. hinter dem durch Kork verschließbaren Ende war eine Verengung, welche einen stumpfen Winkel zwischen langem und

*) Entgegen der Beobachtung von H. Rose (Pogg. Ann. 95, 510).

**) Gmelin, Handb. d. Chemie, 6. Aufl. I, 3, 256.

kurzem Rohrstück bildete. In das kurze Stück wurde in Portionen von 20 bis 30 Grm. das Selen gebracht, das Chlorid in das weite Stück hinüber sublimirt und dieses schliesslich abgeschmolzen. Das Ablösen der dicken Krusten des Sublimats liefs sich leicht bewerkstelligen durch schwaches Klopfen an die Röhre nach Erwärmung mit der Flamme.

Die Erscheinung, schon von Berzelius *) beobachtet, dafs Selenetetrachlorid beim Erhitzen einen gelben Dampf liefert, der sich um so dunkler färbt, je gröfser die Erhitzung, legte mir den Gedanken nahe, eine *Dampfdichtebestimmung* zu machen, um zu sehen, ob nicht, wie beim Phosphorpentachlorid von Deville und Cahours **) nachgewiesen war, auch hier Dissociation stattfindet. Kekulé ***) hat bekanntlich schon 1864 das Selenetetrachlorid als „moleculare“ Verbindung in die Reihe der in der Hitze dissociirenden Verbindungen gestellt zu Phosphorpentachlorid, Chlorammonium, Jodtrichlorid u. s. w. und dafür die Formel $\text{SeCl}_2, \text{Cl}_2$ geschrieben. Die Dampfdichtebestimmung nach Dumas ergab $d = 3,922$ anstatt der berechneten Dichte $d' = 7,63$.

Somit ist die gefundene nahezu gleich der Hälfte der berechneten; es findet also Dissociation statt, wahrscheinlich nach der Gleichung :

Selenigsäureanhydrid, selenige Säure.

Reines Selenigsäureanhydrid erhielt ich, indem ich Selen in warmer Salpetersäure löste, die Lösung zur Trockene verdampfte, den trockenen weissen Rückstand in einem Kolben mit kurzem weitem Hals in einem Bad von Eisenfeile so lange

*) Gmelin, Handb. d. Chem. 6. Aufl. I, 2, 414.

**) Daselbst I, 2, 244.

***) Compt. rend. 1864, 510. Streit gegen Naquet.

erhitzte, bis sich keine Wasserdämpfe mehr an einem kalten darüber gehaltenen Uhrglas condensirten und etwas Selenigsäureanhydrid in den Hals sublimirte.

Aus dem so erhaltenen Anhydrid läßt sich sehr leicht selenige Säure herstellen; anstatt ersteres in $\frac{1}{5}$ seines Gewichts Wasser in der Siedhitze zu lösen *), was nicht sehr gut geht, löste ich das Anhydrid in überschüssigem heissem Wasser und dampfte rasch über freier Flamme (wenn sich Spuren Selen ausschieden unter Zusatz eines Tropfens Salpetersäure) so lange ab, bis plötzlich das Entweichen von Wasserdämpfen aufhörte und die Flüssigkeit Syrupconsistenz hatte. Bei langsamem Erkalten schossen grofse Krystalle von seleniger Säure an zwischen ganz wenig Mutterlauge, von welcher die Krystalle leicht durch Pressen zwischen Filtrirpapier gereinigt werden konnten.

Die kurze Notiz von Weber **), wonach selenige Säure an trockener Luft verwittern soll, fand ich durch eigenen Versuch bestätigt; grofse Krystalle wurden über concentrirter Schwefelsäure nach einiger Zeit trüb undurchsichtig und trockenes Pulver von seleniger Säure zeigte bei mehrmaligem Wägen nach je 2 Stunden beträchtliche Gewichtsabnahme. Selenigsäureanhydrid und selenige Säure ziehen an feuchter Luft Wasser an, doch scheint letztere rascher zu zerfliefsen als ersteres.

Ueber das *spec. Gewicht* beider konnte ich keine Angaben finden, habe deshalb eine Bestimmung im Pyknometer vorgenommen. Als indifferente Flüssigkeit diente mir für beide Körper reines Benzol, in welohem sich Anhydrid und Säure weder lösen noch zersetzen. (Unreines Benzol vom *spec. Gewicht* 0,8799 bei 17° wird in Berührung mit beiden und

*) Gmelin, Handb. d. Chem., 6. Aufl. I, 2, 264; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, 153.

**) Daselbst I, 2, 264; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, 153.

deren wässriger Lösung in der Kälte langsam, in der Wärme rasch gelb und verursacht eine Rothfärbung der festen Säuren oder der wässrigen Lösung in Folge sich ausscheidenden Selen.) Das reine Benzol hatte das spec. Gewicht 0,8839 bei 15,3°; für SeO_2 und SeO_2H_2 ergaben die Bestimmungen :

$$\begin{array}{l} \text{SeO}_2 = 3,9588 \\ \text{SeO}_2\text{H}_2 = 3,0066 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{SeO}_2 \\ \text{SeO}_2\text{H}_2 \end{array}} \right\} \text{ bei } 15,8^\circ, \text{ bezogen auf Wasser von} \\ \text{gleicher Temperatur.}$$

Selenoxychlorid

stellte ich dar durch Erhitzen von Selentetrachlorid und Selenigsäureanhydrid im Verhältnifs 1 Mol. auf 1 Mol., anfänglich nach Weber's Angaben *) im knieförmig gebogenen zugeschmolzenen Rohr. Als aber in Folge davon, dafs gebildetes Selenoxychlorid in den erhitzten Schenkel des Rohres zurückfloß, in welchem die noch unzersetzten trockenen Substanzen lagen, ein Rohr zersprang, so versuchte ich durch einfaches Erhitzen der beiden Substanzen im richtigen Verhältnifs im geraden Einschmelzrohr die Zersetzung gefahrloser im Luftbad zu bewerkstelligen. In der That war nach mehrstündigem Erhitzen der Röhre auf 200° Alles verflüssigt. Das immer in kleinem Ueberschuß absichtlich zugesetzte Selenigsäureanhydrid blieb beim Abdestilliren zurück. Das Selenoxychlorid ging alles constant beim Barometerstand 735 MM. bei 175 bis 176° über (Weber gegen 220°; Michaelis 179,5°).

Sulfurylchlorid.

Dafs sich Sulfurylhydroxylchlorid bei längerem Sieden theilweise in SO_4H_2 , SO_2 und Cl_2 zersetzt, habe ich bereits aus den oben angeführten Versuchen geschlossen. Behrend **) konnte selbst bei tagelangem Erhitzen keine Veränderung beobachten; Williamson ***) bekam SO_2Cl_2 und SO_4H_2 . Wie

*) Gmelin, Handb. d. Chem. 6. Aufl. I, 2, 414.

**) Journal für praktische Chemie N. F. 115, 23.

***) Daselbst 73, 73.

man sieht, treten hier ganz verschiedene Resultate zu Tage und ist es vielleicht interessant, an dieser Stelle die Verhältnisse einmal näher zu beleuchten, unter welchen sich Chlor und schweflige Säure im freien oder im Entstehungszustande zu SO_2Cl_2 vereinigen, unter welchen nicht.

H. Schiff und Williamson*) geben an, durch Behandeln von SO_2 oder Vitriolöl mit PCl_5 , Carius**) durch Erhitzen von PbSO_4 mit PCl_5 Sulfurylchlorid dargestellt zu haben. Michaelis***), Derselbe und Schifferdecker †) und Geuther ††) bekamen neben Spuren von SO_2Cl_2 nur dessen Zersetzungsproducte SO_2 und Cl_2 durch Behandlung der bezüglichen Körper in offenen Gefäßen.

Etwas anderes ist es, wenn die Zersetzung im zugeschnmolzenen Rohr bewirkt wird. So bekam Gustavson †††), welcher Schwefelsäureanhydrid und Bortrichlorid zusammen im Einschmelzrohr erhitze, Sulfurylchlorid nach der Gleichung :

und Behrend*), welcher Sulfurylhydroxylchlorid im Einschmelzrohr auf 170 bis 180° erhitze und eine Zersetzung nach der Gleichung :

beobachtete, gründete darauf eine Darstellungsmethode des Sulfurylchlorids, welche bis zu 40 pC. der theoretischen Ausbeute lieferte.

Wie man aus diesen Resultaten ersieht, hängt die Bildung von Sulfurylchlorid wesentlich davon ab, ob unter Druck und

*) Gmelin, Handb. d. Chem. 6. Aufl. I, 2, 405.

**) Daselbst 2, 405.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1870, 289; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6, 235.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1872, 924.

††) Daselbst 1872, 925.

†††) Compt. rend. 76, 92.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1875, 1004.

im geschlossenen Gefäß, oder bei Atmosphärendruck im offenen Gefäß, in welchem schweflige Säure und Chlor Gelegenheit haben als Gase zu entweichen, operirt wird.

Dafs Carius ausser durch Erhitzen von braunem Chlorschwefel mit Schwefelsäureanhydrid im Einschmelzrohr auch durch Erwärmen von Phosphorpentachlorid mit schwefelsauren Salzen am Rückflusskühler auf 100° Sulfurylchlorid erhielt, ist immerhin möglich, da sich Chlor und schweflige Säure, wie Regnault*) nachwies und Michaelis**) bestätigte, im Lichte vereinigen können zu Sulfurylchlorid. Unter welchen Bedingungen H. Schiff und Williamson gearbeitet haben, ist mir nicht bekannt.

Ein schönes Beispiel, wie die Bildung des Sulfurylchlorids vom Druck beeinflusst wird, haben wir am Schwefeloxytetrachlorid, das im offenen Gefäß auf 57° erhitzt in $S_2O_5Cl_4$ nach der Gleichung :

zerfällt, während es im geschlossenen Gefäße nach einiger Zeit sich nach der Gleichung :

zersetzt. Sulfurylchlorid entsteht also, um die verschiedenen Bildungsweisen kurz zusammenzufassen :

1) Bei Atmosphärendruck unter dem Einfluß des Sonnenlichts aus freiem Chlor und freier schwefliger Säure (Regnault, Michaelis).

2) Bei Atmosphärendruck aus schwefliger Säure und Chlor im Contact mit manchen Substanzen, so Aethylen (Regnault †), Kohle, krystallisirbarem Eisessig (M e i s e n s) ††).

*) Berzelius' Jahresber. 20, 64.

**) Jahresber. für Chemie f. 1870, 238.

***) Michaelis, Habilitationsschrift (s. o.).

†) Berzelius' Jahresber. 19, 198.

††) Compt. rend. 76, 92.

3) Bei höherem Druck im geschlossenen Gefäß aus Verbindungen und Gemischen, welche im offenen Gefäß bei höherer oder niederer Temperatur sich unter Abgabe von Chlor und schwefliger Säure zersetzen.

Für meine Zwecke bereitete ich mir Sulfurylchlorid nach der Methode von Melsens, indem ich in einer mit aufsteigendem Kühler versehenen tubulirten Retorte in krystallisirbaren Eisessig mehrere Stunden lang zu gleicher Zeit Chlor und schweflige Säure (letztere in kleinem Ueberschuß) einleitete, dann im Wasserbad abdestillirte, wieder einleitete und wieder abdestillirte. Das Destillat gab nach mehrmaliger Fractionirung ein Product vom constanten Siedepunkt 72 bis 73° (Regnault 77°, Carius gegen 73°, Gustavson 70 bis 71°, Michaelis und Schifferdecker 70°).

Bei den Destillationen konnte ich stets beobachten, daß das Destillat anfänglich gelbgrün gefärbt erschien, sich aber nach einigen Tagen entfärbte (wahrscheinlich in Folge partieller Dissociation). Weiter fand ich, entgegen Regnault's Angaben, daß Sulfurylchlorid wie Pyrosulfurylchlorid in Wasser von gewöhnlicher Temperatur untersinkt und sich nur langsam damit zersetzt in Salzsäure und Schwefelsäure.

Sulfurylhydroxylchlorid und Selentetrachlorid.

Die gesuchte Selendoppelverbindung durch Einleiten von Chlor in Sulfurylhydroxylchlorid, welches Selen suspendirt enthielt, darzustellen gelang nicht, da das Selen sich nur in geringer Menge mit tief dunkelgrüner Farbe in Sulfurylhydroxylchlorid löste (ohne Bildung von Schwefligsäureanhydrid in der Kälte), diese Färbung verschwand beim Einleiten von Chlor; doch schien sich das am Boden liegende Selen nicht weiter zu verändern.

Einen zweiten vergeblichen Versuch, zu Schwefelselen-oxytetrachlorid zu gelangen, machte ich nun, ausgehend von

dem flüssigen Selenchlorür Se_2Cl_2 . Zu diesem im Verhältniß 1 Mol. Se_2Cl_2 auf 2 Mol. $\text{SO}_2\text{Cl}(\text{OH})$ gebrachtes Sulfurylhydroxylchlorid wirkte anfangs heftig auf das Selenchlorür ein, unter Ausstofsen von Selentetrachloriddämpfen.

Beim Hindurchleiten von Chlor konnte neben Chlor und Salzsäure schweflige Säure am Geruch erkannt werden. Die Masse wurde mehr und mehr hell und dickflüssig, so daß schliesslich kein Chlor mehr hindurchging.

Es blieb mir nun noch übrig, vom Selentetrachlorid ausgehend zu versuchen, ob sich daraus nicht die Selenverbindung rein gewinnen liefse. Ich brachte in einem langhalsigen schief gelegten Fractionskolben mit etwas aufwärts steigender Destillationsröhre zu 52 Grm. SeCl_4 (1 Mol.) 27,5 Grm. $\text{SO}_2\text{Cl}(\text{OH})$ (1 Mol.) und schützte den Inhalt auf der einen Seite durch einen Kork, auf der andern durch ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr gegen die atmosphärische Feuchtigkeit. Die Einwirkung ist keine sehr heftige, abzukühlen ist gar nicht nöthig, im Gegentheil das Gemisch kühlt sich selbst ab. Momentan entweicht ziemlich viel Salzsäure, bald aber scheint es, als ob ein neu entstandener Körper das Selentetrachlorid umschliesse und vor weiterer Zersetzung schütze. Erwärmt man im siedenden Wasserbad, so entweichen wieder Salzsäuredämpfe, allmählig hört aber auch hier die Gasentwicklung auf, das überschüssige unzersetzte Selentetrachlorid setzt sich bald nach dem Schütteln in der Flüssigkeit wieder zu Boden. Jetzt erwärmte ich mit freier Flamme, es entwich neben Salzsäure Chlor und schweflige Säure, die erhitzte Stelle bräunte sich. Nach 3 Stunden war ziemlich viel Selentetrachlorid an die obere Gefäßwand sublimirt. Die zurückgebliebene Masse war in der Kälte gelb, scheinbar trocken halbkrySTALLINISCH, schmolz bei stärkerem Erhitzen zur fast klaren rothen Flüssigkeit unter Abgabe von Strömen Chlors und schwefliger Säure, welche in Wasser geleitet eine Menge Selen ausschieden. Beim Er-

kalten erstarrte die Masse wieder gelblich halbkrySTALLINISCH und sah zur Analyse nicht sehr einladend aus.

Ich hielt das Mischungsverhältniß für ungeeignet und brachte deshalb diesmal zu 47 Grm. SeCl_4 (1 Mol.) 49,8 Grm. $\text{SO}_2\text{Cl(OH)}$ (2 Mol.). Schon in der Kälte war die Gasentwicklung lebhafter; nachdem diese aufgehört hatte erwärmte ich gelinde besonders das am Boden liegende Selenetetrachlorid, welches sich langsam unter fortwährender Abgabe von Salzsäure auflöste. Allmählig mußte ich die Hitze steigern, denn je mehr Selenchlorid sich löste und je dickflüssiger die Lösung wurde, um so schwieriger ging die Zersetzung des ersteren. In den entweichenden Gasen war jetzt auch wieder etwas Chlor und schweflige Säure *) neben Salzsäure bemerkbar und es wurde namentlich bei dieser höheren Temperatur immer eine selenhaltige Verbindung mitgerissen, erkenntlich daran, daß sich Selen am Ende der Gasleitungsröhre abschied. Die Flüssigkeit wurde besonders bei stärkerem Erwärmen dunkelgelb bis roth. Nach einiger Zeit hatte sich alles Selenetetrachlorid gelöst, eine Sublimation von Selenchlorid hatte hier nicht mehr stattgefunden. Beim Erkalten verschwand die rothe Farbe und es erstarrte die gelbliche syrupartige Flüssigkeit vollständig zu einem mit Mutterlauge durchtränkten, aus feinen

*) Die Entstehung dieser beiden Gase, schon früher beobachtet, könnte ihren Grund haben in Zersetzung der entstandenen Verbindung nach der Gleichung $\text{ClSO}_2\text{-O-SeCl}_2 = \text{SeOCl}_2 + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$, oder in Zersetzung eines Theils des Sulfurylhydroxylchlorids. Daß sich die Selendoppelverbindung nicht nach obiger Gleichung zersetzt haben kann, habe ich durch zwei directe Versuche bewiesen; ich fand 1) daß sich SO_2SeCl_4 für sich erhitzt nicht zersetzt (es findet höchstens bei längerer gelinder Erwärmung Dissociation in SO_2 und SeCl_4 statt), 2) daß SeOCl_2 nicht neben $\text{SO}_2\text{Cl(OH)}$ existiren kann. Das einzig Mögliche ist anzunehmen, daß $\text{SO}_2\text{Cl(OH)}$ sich in einer solch syrupartigen Flüssigkeit schon unter seinem Siedepunkt zersetzt, unter Abgabe von Cl und SO_2 (bei gewöhnlichem Luftdruck).

meist radialfaserig gruppirten Nadelchen bestehenden Krystallkuchen. Ein Versuch, die Masse durch mehrstündiges Hindurchleiten trockener Kohlensäure bei niederer und höherer Temperatur trocken zu erhalten, führte zu keinem Ziel. Durch Destillation das überschüssige Sulfurylhydroxylchlorid zu entfernen ging zwar, allein der Rückstand sowohl als die Selenverbindung hatte beim Erstarren nicht mehr das schöne krystallinische Gefüge, sondern bildete eine wachsähnliche, compacte Masse. Die Reinigung zur Analyse wurde mit gutem Erfolg durch Trocknen auf weissen sehr porösen Thonplatten unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure vorgenommen. Die ursprünglich butterartig sich anfühlende Masse war nach 3 Tagen ein vollkommen trockener, aus weissen seideglänzenden Nadelchen bestehender loser Krystallkuchen*). Ein wiederholtes Trocknen auf diesen Platten war unnöthig und wäre auch wegen raschen Zerfließens des Körpers an feuchter Luft mit Schwierigkeiten verknüpft gewesen.

An die Luft gebracht zersetzt sich die trockene Krystallmasse momentan, indem sie unter Abgabe von Salzsäure sich trübt und zu seleniger Säure und Schwefelsäure zersetzt; bald zerfließt sie vollständig zur klaren Flüssigkeit, welche sich in Wasser ruhig auflöst. Wirft man die Kryställchen direct in Wasser, so bemerkt man gelindes Zischen und rasche Auflösung zur klaren Flüssigkeit. Bringt man wenig Wasser zu der Selenverbindung, so ist die Einwirkung heftiger, so dafs momentan etwas Selentetrachlorid sublimirt, schliesslich löst sich auch hier Alles auf, meist ohne Selenausscheidung. Letztere bekommt man dagegen immer, wenn Körper zugegen

*) Für meine späteren Untersuchungen fand ich es vortheilhaft, das SO_2SeCl_4 immer nur in Portionen, welche sich gut zwischen einem Plattenpaar trocknen liessen, darzustellen und zwar einfach in langen weiten Reagensgläsern mit angesetztem Destillirrohr.

sind, welche sich mit Wasser noch rascher und unter größerer Wärmeerzeugung zersetzen, so Schwefelsäureanhydrid, Sulfurylhydroxylchlorid, Pyroschwefelsäure und sogar concentrirte Schwefelsäure, wenn letztere in größerer Menge vorhanden; heißes Wasser zersetzt diese Verbindungen, wie Michaelis *) am Schwefeloxytetrachlorid gezeigt, in anderer Weise als kaltes. Rose **), dessen „schwefelsaures Selenchlorid“ mit Wasser zersetzt meist Selen ausschied, hatte offenbar den durch Schwefelsäureanhydrid verunreinigten Körper.

Da beim Zusammenbringen der Substanz mit Wasser zu heftige Reaction stattfindet, so liefs ich zum Zweck der Analyse den Körper einfach zerfließen. Die Lösung wurde sorgfältig in ein Becherglas gespült und mit den Waschwässern verdünnt; sie roch selbst beim Erwärmen nicht nach Chlor oder schwefliger Säure und enthielt nur Schwefelsäure, selenige Säure und Salzsäure. Ich versetzte zuerst die heiße sehr verdünnte Lösung mit etwas Salpetersäure und Baryumnitrat, um die Schwefelsäure als Baryumsulfat, das Filtrat mit Silbernitrat, um die Salzsäure als Chlorsilber zu fällen.

Das erhaltene Baryumsulfat wurde nach dem Glühen mit heißer Salzsäure ausgezogen. Das Selen wurde in einer neuen Portion durch Ausfällen aus kochender Lösung mittelst schwefliger Säure bestimmt.

1,3343 Grm. Substanz lieferten 1,0521 BaSO_4 und 2,4907 AgCl .

1,0446 Grm. Substanz gaben 0,2779 Se.

Diese Werthe entsprechen nahezu der Formel SO_2SeCl_4 :

	Berechnet	Gefunden
S	10,63	10,82
Cl	47,17	46,15
Se	26,24	26,60.

Somit habe ich wirklich hier den dem Schwefeloxytetrachlorid

*) Habilitationsschrift (s. o.).

**) Pogg. Ann. 44, 304.

analog zusammengesetzten Körper *Schwefelselenoxytetrachlorid*

und das bei der Darstellung desselben im Ueberschufs zugesetzte Sulfurylhydroxylchlorid dient lediglich als Lösungsmittel *), ist aber nöthig, damit vollkommene Vereinigung des Selentetrachlorids mit Sulfurylhydroxylchlorid stattfindet.

Oggleich das Schwefelselenoxytetrachlorid zweifelsohne dem Schwefeloxytetrachlorid analog zusammengesetzt ist und somit als Selentetrachlorid betrachtet werden kann, in welchem ein Atom Chlor durch das Radical $\text{ClSO}_2\text{-O-}$, oder als Sulfurylchlorid, in welchem ein Atom Chlor durch das Radical $\text{Cl}_2\text{Se-O-}$ substituirt ist, so zeigen sich doch grofse Unterschiede in ihrem Verhalten; so schon bei ihrer Bildung: $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ entsteht nur in der Kälte und zersetzt sich langsam bei Zimmertemperatur, rasch beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt (57°) in die Producte $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, SOCl_2 , Cl_2 und SO_2 oder SO_2Cl_2 und SOCl_2 .

SSeO_5Cl_4 hat zu seiner Bildung Wärme nöthig und zersetzt sich weder von selbst bei Zimmertemperatur oder im Sonnenlicht (selbst nicht nach Monaten), noch bei Anwendung von Wärme und nur sehr schwer bei Einwirkung vieler anderer Substanzen, welche auf das $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ heftig zersetzend einwirken. Den Schmelzpunkt des reinen SSeO_5Cl_4 , welches ich zu diesen Bestimmungen in Röhrchen einsmelzen mußte, fand ich bei 165° . Der Körper schmilzt zur rothen, je nach der Temperatur mehr oder minder dunkeln klaren Flüssigkeit und destillirt bei 183° (Rose 187°) ohne Abgabe von Chlor und schwefliger Säure als braunrother Dampf, der sich schon oben in der Destillirröhre verdichtet zum Syrup, welcher, wenn er nicht

*) 4 Mol. SO_2ClH zu 1 Mol. SeCl_4 gebracht geben schon bei geringer Erwärmung eine klare Lösung, aus welcher in der Kälte Nichts auskrystallisirt.

durch erhebliche Mengen Schwefelsäureanhydrid verunreinigt ist *), sogleich zur gelblichweißen wachsähnlichen Masse von undeutlich krystallinischer Structur erstarrt. Die braune, dem Dampf des Selenetetrachlorids so ähnliche Farbe des gasförmigen SSeO_3Cl_4 liefs mich vermuthen, es möchte das letztere hierbei dissociirt sein in SO_3 einerseits und SeCl_4 resp. Se_2Cl_2 und Cl andererseits. Eine wie beim Selenetetrachlorid ausgeführte Dumas'sche *Dampfdichtebestimmung* lieferte mir bei 209° die Zahl :

$$d = 3,362 \text{ anstatt der berechneten :}$$

$$d' = 10,426;$$

somit ist die gefundene Dampfdichte gleich ungefähr $\frac{1}{3}$ der berechneten und fand also, wie ich vermuthet hatte, Dissociation statt, wahrscheinlich nach der Gleichung :

welche Zersetzungsproducte sich in der Kälte wieder zu SSeO_3Cl_4 vereinigen; denn es schlägt sich der in der Hitze braune Dampf beim Erkalten als fester, weißer, schmelzbarer Körper nieder.

Auch gegen Wasser verhalten sich SSeO_3Cl_4 und $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ verschieden; beide zersetzen sich rasch damit, während aber letzteres **) mit wenig Wasser neben schwefliger Säure und Salzsäure Thionylchlorid und Pyrosulfurylchlorid resp. Sulfurylhydroxylchlorid giebt, zersetzt sich die Selenverbindung gerade als wäre sie ein Gemisch aus SO_3 und SeCl_4 ***), es wird das SO_3 zu SO_4H_2 und unter Abgabe von Salzsäure das SeCl_4 zu SeOCl_2 und SeO_3 und schließlich SeO_3H_2 . Eine Zersetzung analog der des $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ in SO_3ClH und SeOCl_2 ist nicht möglich, da diese (siehe unten) nicht neben einander existiren können.

*) SO_3 drückt außerdem den Siedepunkt etwas herab.

) Michaelis, diese Annalen **170, 22.

***) Diese Spaltung ist unter Umständen sichtbar (siehe oben).

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ heftig ein, unter Bildung von schwefliger Säure, Salzsäure und Sulfurylhydroxylchlorid nach der Gleichung :

SSeO_3Cl_4 wird von reiner Schwefelsäure SO_4H_2 (dargestellt durch mehrmaliges Umkrystallisiren der unter 0° aus schwach rauchendem Vitriolöl erhaltenen Krystalle; Schmelzpunkt gegen $+10^\circ$) in der Kälte gar nicht, beim Erwärmen kaum zersetzt. Die Selenverbindung löst sich dabei in einem ziemlichen Ueberschufs an Schwefelsäure, ohne in der Kälte wieder auszukrystallisiren, unter Abgabe von etwas Salzsäure *), erhitzt man höher, so destillirt das SSeO_3Cl_4 unverändert bei 183° ; von gebildetem Sulfurylhydroxylchlorid, Selenoxychlorid, schwefliger Säure oder Chlor war Nichts zu bemerken, es zersetzt sich somit die Selenverbindung mit Schwefelsäure nur in ganz geringer Menge und zwar nach den Gleichungen :

Selenigsäureanhydrid konnte in der rückständigen Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Alle diese Unterschiede im Verhalten der beiden Körper $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und SSeO_3Cl_4 sind weitere Beweise für den von Michaelis **) aufgestellten Satz :

„Die Affinität des Selens zu Chlor ist bei weitem gröfser als die zu Sauerstoff, die Affinitäten des Stickstoffs und Sauer-

*) Ich konnte immer, auch später, bemerken, dafs, sobald Gase wie z. B. hier Salzsäure aus einer Lösung des SSeO_3Cl_4 , welche nicht viel SO_2 enthielt, entweichen, diese Selentetrachlorid mit sich rissen, das sich als leichter Anflug an die oberen Gefäfsswände legte. Die Verbindung scheint also auch hier in geringer Menge zu dissociiren in SO_2 , welches in der Flüssigkeit (SO_4H_2 u. s. w.) zurückbleibt, und SeCl_4 , welches im Gasstrom sublimirt.

) Jena'sche Zeitschrift f. Med. und Nat. **6, 86.

stoffs zu Selen sind kleiner, die des Chlors dagegen größer als die Affinitäten dieser Körper zu Schwefel.“

Zu gleichem Resultat über die Verwandtschaftsverhältnisse des Schwefels und Selens gegen Sauerstoff und Chlor gelangte ich, als ich das Verhalten des Schwefelchlorürs gegen Selenigsäureanhydrid untersuchte. SeO_2 löst sich in der Kälte vollständig in S_2Cl_2 , unter Abgabe von SO_2 und Zersetzung nach der Gleichung :

Der Schwefel bleibt in überschüssigem S_2Cl_2 gelöst. Die Zersetzung geht aber noch weiter; die durch S_2Cl_2 ursprünglich gelbroth gefärbte Flüssigkeit wurde bald in Folge von gebildetem Se_2Cl_2 dunkelbraunroth und nach mehreren Stunden hatte sich sogar SeCl_4 ausgeschieden. Ein directer Versuch, bei welchem ich S_2Cl_2 auf SeOCl_2 einwirken liefs, bestätigte mir die Zersetzung nach der Gleichung :

SOCl_2 und SeOCl_2 wirken aber, wie Michaelis *) fand und wie ich nach wiederholtem Versuch bestätigen kann, nach folgender Gleichung auf einander ein :

Sulfurylchlorid und Selenoxychlorid.

Diese Resultate legten mir den Gedanken nahe, zur Darstellung des Schwefelselenoxytetrachlorids einmal den umgekehrten Weg einzuschlagen, d. h. anstatt im Selentetrachlorid ein Chloratom durch ein Sauerstoffäquivalent des Schwefelsäureanhydrids zu substituiren, im Selenoxychlorid ein Sauerstoffäquivalent gegen ein Chloratom des Sulfurylchlorids auszutauschen.

Selenoxychlorid und Sulfurylchlorid ungefähr im Verhält-

*) Gmelin, Handb. d. Chem. 6. Aufl. I, 2, 415.

nifs 1 Mol. auf 1 Mol. zusammengebracht wirken anfangs merkwürdiger Weise gar nicht auf einander ein. Die beiden Substanzen mischten sich zur grünlichgelben Flüssigkeit, welche in ein Rohr eingeschmolzen nach einigen Tagen kleine glänzende, stark lichtbrechende, würfelähnliche *), unter dem Mikroskop wie kurze rhombische Säulchen (mit Rhombenpyramide, makro-diagonalem Flächenpaar und basischer Fläche) aussehende Krystalle ausschied, die sich allmählig noch ein wenig vermehrten und vergrößerten und sich, als ich sie an der Rohrwand von anhängender Flüssigkeit mit der Flamme trocknete und nun stärker erhitze, ohne zu schmelzen, unter Zusammensintern und Gelbfärbung verflüchtigten, also nicht SSeO_3Cl_4 , sondern einfach krystallisirtes Selentetrachlorid waren **). Nach mehr-tägiger Einwirkung des Sonnenlichts konnte keine weitere Veränderung beobachtet werden; dagegen zeigte sich schon nach mehrstündigem Erhitzen der Röhre auf 170 bis 180° nahezu Alles in wenig überschüssiger Flüssigkeit erstarrt zu schönen säulenförmigen Kryställchen, welche nun beim Erhitzen zur rothgelben Flüssigkeit schmolzen und sich nach näherer Untersuchung als Schwefelselenoxytetrachlorid herausstellten. In der Kälte scheint also der Proceß zu verlaufen nach der Gleichung :

Das SO_2 setzt sich wahrscheinlich im status nascendi mit SO_2Cl_2 um zu $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, welches zwar nicht in der Kälte, wohl aber, wie ich später (siehe Seite 287) nachgewiesen habe, in der Wärme sich mit SeCl_4 nach folgender Gleichung zersetzt :

*) Michaelis bekam aus heißem Phosphoroxychlorid SeCl_4 in glänzenden Würfeln krystallisirt (Gmelin, Handb. d. Chem. 6. Aufl. I, 2, 414).

**) Bei der Darstellung des SeOCl_2 wurde immer (siehe oben) etwas mehr als die äquivalente Menge SeO_2 angewendet; es konnte somit jenes nicht wohl überschüssiges SeCl_4 gelöst enthalten.

Würde also das Flüssigkeitsgemisch sogleich auf 170 bis 180° erhitzt, so würde der Proceß glatt nach der Gleichung verlaufen :

Pyroschwefelsäure und Selentetrachlorid.

Nachdem concentrirte Schwefelsäure kaum auf SSeO_3Cl_4 eingewirkt hatte, schien es wahrscheinlich, daß man, das Sulfurylhydroxylchlorid umgehend, die Selenverbindung auch erhalten könne durch Einwirkenlassen von Selentetrachlorid auf Pyroschwefelsäure $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$. Letztere stellte ich dar durch Einleiten von Schwefelsäureanhydriddämpfen in reines rauchendes Vitriolöl, bis das Product nahezu den Schmelzpunkt $+ 35^\circ$ (Marignac*) hatte. Pyroschwefelsäure (auf 40° erwärmt) und Selentetrachlorid im Verhältniß 1 Mol. auf 1 Mol. wirken nicht auf einander ein, erst beim Erwärmen löst sich alles Selentetrachlorid, wobei im Anfang keine Gasentwicklung, zuletzt schwache Salzsäureabgabe zu bemerken ist, zur klaren dicklichen Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten nicht so rasch**) wie aus einer Auflösung in Sulfurylhydroxylchlorid, schließlicb aber doch in ganz derselben Form, das SSeO_3Cl_4 (vom Siedepunkt 183°) auskrystallisirt. Der Proceß ist also im großen Ganzen folgender :

Das Auftreten geringer Mengen Salzsäure läßt sich aus der Einwirkung der entstandenen Schwefelsäure auf Selentetrachlorid (siehe unten), oder aus der Einwirkung von Schwefel-

*) Gmelin, Handb. d. Chem. 6. Aufl. I, 2, 195.

**) Ein Gehalt des Lösungsmittels an SO_2 verhindert oder verzögert wenigstens die Krystallisation des SSeO_3Cl_4 .

säure auf die schon gebildete Selenverbindung (siehe oben) erklären.

Es ist diese Darstellungsweise eine sehr einfache, man hat nicht die zeitraubende und mit gröfseren Kosten verbundene Bereitung des Sulfurylhydroxylchlorids nöthig und kommt zu demselben reinen Product, vorausgesetzt, dafs man reine Pyroschwefelsäure hat, deren Herstellung nicht schwierig und dafs die richtigen Verhältnisse genommen werden.

Die Anwendung einer Pyroschwefelsäure, welche überschüssige Schwefelsäure enthält, ist immer vortheilhafter als die einer solchen, welche überschüssiges Schwefelsäureanhydrid enthält.

Schwefelsäure und Selentetrachlorid.

Schwefelsäure SO_4H_2 allein ohne einen Gehalt an Anhydrid führt sogar, wenn man sie auf Selentetrachlorid einwirken läfst, zum Schwefelselenoxytetrachlorid. Eine Mischung von Schwefelsäure und Selentetrachlorid im Verhältnifs 2 Mol. auf 1 Mol. schäumt beim Erwärmen zu sehr (in der Kälte bemerkt man keine Zersetzung), ich erwärmte daher ca. gleiche Volumina der beiden Körper zusammen; das Selentetrachlorid löste sich unter Abgabe von viel Salzsäure vollständig, wobei wieder die schon oben besprochene Dissociationserscheinung zu bemerken war, zur klaren gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten nicht erstarrte. Erhitzt man die Lösung stärker und giebt dem gebildeten Schwefelsäureanhydrid Gelegenheit zu entweichen, so kann man nun bei 183° das SSeO_3Cl_4 , freilich noch mit etwas SO_3 verunreinigt, abfractioniren, es erstarrt dann in der Destillirröhre. Fractionirt man rasch ab, so geht mehr SO_3 mit dem SSeO_3Cl_4 bei circa 180° über und geseht dann die Masse zum gelblichweissen, nicht krystallisirenden Syrup (je nach den Verhältnissen auch zur halbharten, horn-

artigen Masse). Die Reaction verläuft hauptsächlich nach folgender Gleichung :

ein Theil des Selentetrachlorids wirkt aber auch nur anhydridisirend nach den Gleichungen :

Nach diesen zu schliessen wäre Selenoxychlorid ein Zwischenproduct, kann aber nicht durch fractionirte Destillation isolirt werden, da, wie ein kleiner Versuch zeigte, Selenoxychlorid und Schwefelsäure sich zwar in der Kälte mischen, ohne sich zu zersetzen, beim Erwärmen aber unter Abgabe von Salzsäure und Bildung von Pyroschwefelsäure sich umsetzen nach der letzten Gleichung (bei stärkerem Erhitzen sublimirt etwas SeO_3 an die oberen Gefäßwände).

Pyrosulfurylchlorid und Selentetrachlorid.

Auch Pyrosulfurylchlorid giebt sein Radical SO_3 an Selentetrachlorid ab. Beide Stoffe wirkten, im Verhältnifs 1 Mol. auf 1 Mol. zusammengebracht, in der Kälte kaum auf einander ein, beim Erwärmen schäumte die Mischung so sehr, dafs ich noch eine 1 Mol. entsprechende Menge Pyrosulfurylchlorid hinzusetzen mußte. Das Selentetrachlorid löste sich in der Wärme vollständig, unter Abgabe eines constanten Stroms schwefliger Säure und Chlors. Beim Erkalten erstarrte die Masse nicht, weil das Pyrosulfurylchlorid noch von seiner Darstellung her etwas Schwefelsäureanhydrid gelöst enthielt, welches die Krystallisation hinderte. Sobald dasselbe abgeraucht war, bekam ich eben denselben Krystallkuchen wie aus Sulfurylhydroxylchlorid. Von bei der Umsetzung entstandnem Sulfurylchlorid konnte nichts entdeckt werden. Der Procefs geht einfach nach der Gleichung :

Das im Ueberschufs zugesetzte Pyrosulfurylchlorid diene wie früher Sulfurylhydroxylchlorid (siehe oben) nur als Lösungsmittel.

So giebt es noch eine Anzahl Bildungsweisen des Schwefelselenoxytetrachlorids. Oxychlorid und Oxyd des Selen haben immer die Neigung, ihren Sauerstoff gegen Chlor der Schwefeloxychloride auszutauschen. Es wirken z. B. :

Sulfurylhydroxylchlorid und Selenoxychlorid

schon in der Kälte heftig auf einander ein, unter Bildung von Selenotetrachlorid und Pyroschwefelsäure und vielleicht (in Folge der Erwärmung bei der Reaction) von SSeO_3Cl_4 und Schwefelsäure; jedenfalls entstehen diese Producte, wenn man das Gemisch erwärmt. Ist genügend Sulfurylhydroxylchlorid vorhanden, so verläuft, indem sich alles verflüssigt, der Process in folgenden zwei Phasen :

Das SSeO_3Cl_4 krystallisirt beim Erkalten aus der Lösung aus.

Sulfurylhydroxylchlorid und Selenigsäureanhydrid

setzen sich nicht mit derselben Heftigkeit um; doch löst sich das Selenigsäureanhydrid beim Erwärmen vollständig ohne erhebliche Abgabe von Gasen (Chlor und schweflige Säure treten als Zersetzungsproducte des Sulfurylhydroxylchlorids in geringer Menge auf). Beim Erkalten erhält man je nach der Menge des zugesetzten Sulfurylhydroxylchlorids einen mehr oder weniger dicken Syrup, aus welchem man bei Destillation zuerst das überschüssige Hydroxylchlorid, später bei circa 180° eine dicke, aus SO_3 und SSeO_3Cl_4 bestehende hornartige Masse bekommt, welche mit etwas Schwefelsäure versetzt und so lange erhitzt, bis kein entweichendes SO_3 mehr zu bemerken, in den bekannten strahligen Formen krystallisirt.

Der Rückstand von obiger Destillation bestand hauptsächlich aus Schwefelsäure, es ist somit die Reaction folgende :

Wie man sieht, entsteht nebenbei Pyroschwefelsäure, deren SO_2 auch hier die Krystallisation des SSeO_3Cl_4 verhindert.

Analogie zwischen Selentetrachlorid, Schwefeltetrachlorid und Phosphorpentachlorid.

Während das Schwefelchlorid in seinem Verhalten sehr viel Aehnlichkeit hat mit Phosphorchlorid, ist die Analogie des Selenchlorids mit diesem schon viel geringer. Allerdings sehen wir auch bei ihm in der Hitze noch eine Abspaltung von Chlor und Bildung eines niederen Chlorids, es läßt sich auch noch ein Oxychlorid von ihm ableiten, aber der Austausch seines Chlors gegen Sauerstoff geht schon viel schwieriger als bei den Chloriden des Phosphors und Schwefels. Diese zersetzen sich z. B. mit Schwefelsäureanhydrid nach den Gleichungen :

Selentetrachlorid tauscht 2 Aeq. Chlor gegen 2 Aeq. Sauerstoff nur sehr selten aus, so wenn diese 2 Aeq. Sauerstoff mit weiteren zwei an ein Atom Selen gebunden sind, wo also ein einfacher Ausgleich stattfindet :

oder wenn das Chlor im Stande ist, mit Wasserstoff verbunden als Salzsäure zu entweichen, wenn sich also Selentetrachlorid mit Wasser oder dessen Bestandtheilen umsetzen kann wie bei Anhydrisirung, wobei sogar alle 4 Aeq. Chlor gegen 4 Aeq. Sauerstoff ausgetauscht werden können, z. B. :

Unter Umständen giebt Selentetrachlorid auch nur ein Atom Chlor ab und bindet dafür ein einwerthiges Radical :

Phosphorpentachlorid zeigt eine derartige Umsetzung gar nicht, Schwefeltetrachlorid nur im günstigsten Fall (siehe oben).

Noch schärfer zeigt sich der Unterschied im Verhalten der Chloride bei Einwirkung auf organische hydroxylhaltige Substanzen.

Phosphorpentachlorid zersetzt sich leicht mit Säuren und giebt Phosphoroxychlorid und Salzsäure, Schwefeltetrachlorid giebt, wie Carius *) zeigte, analoge Producte nach den Gleichungen :

Selentetrachlorid wirkt auf Essigsäure (krystallisirbaren Eis-essig) bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht ein; erwärmt man, so löst es sich unter Abgabe von Salzsäure und allmähiger Gelbfärbung. Bis sich alles gelöst hat, ist die Masse schon dunkelbraunroth von gebildetem Selenchlorür, läßt man nun erkalten, so krystallisirt das gelöste aber noch unzersetzte Selentetrachlorid in der schon oben beschriebenen Form aus, ebenso aus den Destillaten, wenn man jetzt die Masse, welche als dunkelrothe Flüssigkeit übergeht, abdestillirt. Erhitzt man am Rückflußkühler weiter, so wird die Flüssigkeit unter weiterer Salzsäureabgabe wieder hell rosenroth, dabei scheidet sich ein Selenregulus am Boden ab. Ganz entfärbt sich die Flüssigkeit selbst bei stundenlangem Kochen nicht. Destillirt man nun ab, so bekommt man rothe, zwischen 110 und 150° übergehende Destillate, welche aus überschüssiger Essigsäure und Chlorsubstitutionsproducten der Essigsäure resp. ihres Anhydrids zu bestehen, aber durch unzersetztes

*) Diese Annalen **106**, 292.

Selenchlorür im Siedepunkt alterirt scheinen. Der Destillationsrückstand besteht aus Selen und Selenigsäureanhydrid, welche sich in stärkerer Hitze sublimiren lassen. Acetylchlorid, dessen Entstehung man nach Analogie mit Phosphorpentachlorid und Schwefeltetrachlorid hätte erwarten können, kann sich gar nicht gebildet haben, wie ein direct angestellter Versuch mir bewies; denn jeder in Acetylchlorid fallende Tropfen Selenoxychlorid setzte sich, wie früher mit Sulfurylhydroxychlorid, rasch und heftig damit um in Essigsäureanhydrid und Selen-tetrachlorid, welches letztere sich ausschied und beim Erhitzen unter denselben Erscheinungen, wie früher in Essigsäure, löste. Feste Producte bekam ich nicht. Es scheinen bei der Einwirkung von Selen-tetrachlorid auf Essigsäure zweierlei Prozesse neben einander herzugehen, Chlorirung und Verwandlung der Säure in Anhydrid *), letztere nach der Gleichung :

Ist kein SeCl_4 mehr vorhanden, so zersetzt sich SeOCl_2 weiter nach der Gleichung :

Nebenbei aber giebt Selen-tetrachlorid unter Bildung von Selen-

*) Phosphortrichlorid wirkt, wie Buckney und Thomsen beim Einwirkenlassen auf Trichloressigsäure fanden, auch schwach wasserentziehend (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 698). Dafs die erste Einwirkung von Phosphorpentachlorid in einer Wasserentziehung bestehe und erst im zweiten Stadium der Reaction ein chlorhaltiger Körper erzeugt werde, glaubten schon Gerhardt und Chiozza (Ladenburg, Entwicklungsgeschichte der Chemie 1869, 227; Compt. rend. **36**, 1050) aus ihren Versuchen nachweisen zu können, dafs aber Phosphorpentachlorid in der That einfach anhydridisirend wirken kann, hat Williams (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1869, 207; Journal für praktische Chemie **108**, 124) gezeigt, welcher zu viel Schwefelsäure, wenig Phosphorchlorid brachte und anstatt Sulfurylhydroxychlorid nur Schwefelsäureanhydrid resp. Pyroschwefelsäure bekam.

chlorür und sogar von Selen sein Chlor ab, welches wie freies Chlor wirkt, d. h. die Wasserstoffatome im CH_3 substituirt und so die Essigsäure in die gechlorten Essigsäuren überführt.

Sulfurylhydroxylchlorid und Titanetetrachlorid.

Als ich zu 14 Grm. Titanchlorid (entsprechend 1 Mol.) tropfenweise 8,1 Grm. Sulfurylhydroxylchlorid (entsprechend 1 Mol.) fügte, erzeugte jeder Tropfen sogleich unter schwacher Salzsäureabgabe eine zu Boden fallende gelbe Haut; nachdem alles Sulfurylhydroxylchlorid zugegeben war, schien das Product nahezu fest und mit wenig Flüssigkeit durchtränkt. Beim Erwärmen im Wasserbad aber blähte sich die Masse auf und entliefs reichlich Salzsäuredämpfe, indem es zum trockenen amorphen Pulver wurde, welches unter Abgabe von etwas Chlor und schwefliger Säure mit Wasser schwach zischt, mit wenig zur weissen Masse werdend, mit mehr sich zur klaren, hellen Flüssigkeit lösend. Es raucht an feuchter Luft und wird zu einer weissen feuchten pulverigen Masse, welche nun in Wasser sich nicht mehr vollständig löst. Ein Trocknen des Pulvers vor der Analyse zwischen Thonplatten schien unnöthig. Zur Analyse selbst brachte ich in zwei getrennten Portionen die Substanz in mit Glasstöpsel versehene tarirte Wägeröhrchen; letztere öffnete ich nach Einsmelzen in eine mit Ammoniaklösung halbgefüllte Röhre durch Abschütteln des Stöpsels resp. Ausschlagen des dünnen Bodens. Die Reaction mit Ammoniak war eine sehr heftige. Nach Filtration von der ausgefällten Titansäure wurde mit salpetersaurem Ammoniak ausgewaschen, im Filtrat das eine Mal nach Oxydation mit Chlor, um etwa vorhandene schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen, die Schwefelsäure, das andere Mal das Chlor und dann die Schwefelsäure gefällt.

I. 0,9851 Grm. Substanz lieferten 0,3052 TiO_2 und 0,8158 BaSO_4 .

II. 0,5890 „ „ „ 0,1831 TiO_2 , 0,4765 BaSO_4 und
1,2857 AgCl .

	Berechnet für $8\text{TiO}_2\text{Cl}_4$	Gefunden	
		I.	II.
Ti *)	17,77	18,59	18,65
Cl	52,59	—	54,02
S	11,85	11,37	11,11.

Ich habe somit hier die dem Schwefeloxytetrachlorid analoge Verbindung Schwefeltitanoxytetrachlorid :

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich der Körper größtentheils, unter Zurücklassung chlorfreier Titansäure und Ausstossung eines weissen, in abgekühlter Vorlage sich theilweise zu Tröpfchen verdichtenden Rauchs; Chlor und etwas schweflige Säure entweichen; ein kleiner Theil der Verbindung scheint unverändert als gelbes Häutchen zu sublimiren. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich das Pulver nicht von selbst, es verändert sein Aussehen nicht während monatelangen Stehens am zerstreuten Tages- und Sonnenlicht.

Nach den Versuchen von Weber **), welcher die Doppelverbindungen SnCl_4 , 2SeOCl_2 ; TiCl_4 , 2SeOCl_2 ; SbCl_5 , 2SeOCl_2 , deren Constitution wohl folgendes Schema hat :

darstellte durch Zusammenbringen der entsprechenden Chloride mit Selenoxychlorid, könnte man erwarten, dass sich Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid auch dem Sulfurylhydroxylchlorid gegenüber ähnlich dem Titantetrachlorid verhielten; dieß ist aber nicht der Fall.

Sulfurylhydroxylchlorid und Antimonpentachlorid

mischten sich im Fractionskolben, im Verhältniss 1 Mol. auf 1 Mol. zusammengebracht, vollständig zur grünlichgelben Flüssigkeit. Bei schwachem Erwärmen schon färbte sich die Masse hellbraun, unter Abgabe von Strömen Chlors und

*) Atomgewicht des Titans gleich 48 angenommen.

) Pogg. Ann. **125, 325.

schwefliger Säure neben Salzsäure. Nach einiger Zeit schied sich ein fester Körper aus und bei Wegnahme der Flamme erstarrte $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit zur gelblichweißen Krystallmasse. Bei nochmaligem stärkerem Erwärmen löste sich wieder ein Theil, die Entwicklung von Chlor und schwefliger Säure begann abermals, bei circa 160° destillirte etwas Flüssigkeit. Als Rückstand blieb eine weiße krystallinische Masse, welche zwischen Thonplatten vollends getrocknet werden konnte. Das trockene Pulver raucht nicht an der Luft, zerfließt aber außerordentlich rasch und giebt mit mehr Wasser ohne heftige Zersetzung oder Auftreten von Gasen eine starke weiße Ausscheidung von Antimonsäure. Zur Chlor- und Schwefelbestimmung wurde ein Wägeröhrchen mit der abgewogenen Substanz unter verdünnter Weinsäure geöffnet. Ich erhielt folgende Zahlen :

	Berechnet für SO_2SbCl_4	Gefunden
Cl	46,8	39,05
S	8,4	5,34.

Die massenhaft auftretenden Gase Chlor und schweflige Säure, welche nicht allein herrühren können von der Zersetzung des Sulfurylhydroxylchlorids und die Resultate der Analyse zeigen, daß man auf diesem Wege nicht zu der Verbindung :

sondern zu Zersetzungsproducten, einem Gemisch von vielleicht allen möglichen Chlor-, Chlor- und Sauerstoff- und schwefelsauren Oxydverbindungen *) des Antimons gelangt. Durch qualitative Probe fand ich Antimon als Antimonsäure und Antimonoxyd vorhanden.

Im Einschmelzrohr im Verhältniß 1 Mol. auf 1 Mol. ge-

*) Williams hat zwei Oxychloride der höheren Oxydationsstufe des Antimons dargestellt und isolirt : $\text{Sb}_2\text{Cl}_{13}\text{O}$ und $\text{Sb}_2\text{Cl}_{14}\text{O}_2$ (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1871, 329).

mischt, wirken Antimonchlorid und Sulfurylhydroxylchlorid bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbad und monatelangem Stehen im Sonnenlicht nicht auf einander ein. Ist das Sulfurylhydroxylchlorid schon öfter mit feuchter Luft in Berührung gekommen, so entsteht bald nach dem Zusammenbringen mit Antimonchlorid ein Niederschlag, welcher aber lediglich ein Product der Einwirkung gebildeter Schwefelsäure auf Antimonchlorid ist. Letzteres nämlich und Schwefelsäure mischen sich beim Zusammenbringen anfänglich gar nicht, allmählig geben sie unter Salzsäureentwicklung eine Emulsion, welche nach wochenlangem Stehen ein faseriges seideglänzendes Aussehen annimmt; doch geht die vollständige Zersetzung so langsam, daß vorerst eine Analyse unmöglich erscheint.

Sulfurylhydroxylchlorid und Antimontrichlorid.

Antimontrichlorid löst sich in Sulfurylhydroxylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nur in geringer Menge; erhitzt man das Gemisch im Einschmelzrohr, so schmilzt das Antimonchlorür und sammelt sich als untere Flüssigkeitsschicht, bei höherer Temperatur mischen sich auch die beiden Flüssigkeiten, beim Erkalten krystallisirt aber das Antimonchlorür unverändert wieder aus.

Sulfurylhydroxylchlorid und Zinntetrachlorid

in gleicher Weise im Einschmelzrohr zusammengebracht mischten sich nur theilweise und zwar je nach der Temperatur in verschiedenem Verhältniß. Erhitzen während mehrerer Stunden auf 170° und längeres Stehenlassen im Sonnenlicht änderte Nichts an der Sache.

Rose *) hatte aus SnCl_4 und SO_3 eine feste Verbindung $4 \text{SnOCl}_2, 5 \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ erhalten.

*) Gmelin, Handb. d. Chem. 6. Aufl., 2, 135; Pogg. Ann. 44, 320.

Sulfurylhydroxylchlorid und Siliciumtetrachlorid.

Siliciumchlorid, dargestellt durch Glühen von Kohle und Kieselguhr im Chlorstrom und einmalige Destillation des Rohproducts verhielt sich gegen Sulfurylhydroxylchlorid ganz wie Zinnchlorid.

Gustavson *) bekam aus SiCl_4 und SO_2 Pyrosulfurylchlorid; es scheinen somit derartige Chloride (auch CCl_4) **) nur schwierig mit SO_2 in Reaction zu treten, wenn aber einmal Zersetzung eintritt, so schreitet sie mit Uebergang der intermediären Doppelverbindung weiter.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Schwefelsäureanhydrid.

Zu den dem Sulfurylhydroxylchlorid und Schwefeloxytetrachlorid entsprechenden Bromverbindungen suchte ich auf verschiedenen Wegen zu gelangen, ohne andere als negative Resultate zu bekommen.

Ueber eine „schwefelsaure Bromwasserstoffsäure“ existirt nur eine kleine Notiz von Aimé ***), welcher Bromwasserstoff auf Schwefelsäureanhydrid einwirken liefs. Auch ich versuchte diese beiden mit einander zu verbinden. Ich destillirte in eine mit eingeriebenen, durch Glashahnen verschließbaren Röhren versehene Woulfe'sche Flasche SO_2 und leitete dann trockene, aus Phosphorbromür und Wasser dargestellte Bromwasserstoffsäure durch das auf 0° abgekühlte Gefäß. Bald konnte man sehen, wie sich das Schwefelsäureanhydrid roth färbte und zerfloß; die entweichenden Gase bestanden aus überschüssiger Bromwasserstoffsäure, Brom und schwefliger Säure. Nach mehrstündigem Hindurchleiten von Bromwasserstoff war nur noch wenig Flüssigkeit in der Flasche

*) Compt. rend. 76, 92.

**) Schützenberger, Zeitschrift für Chemie 1869, 631.

***) Gmelin, Handb. d. Chem. 6. Aufl., 1, 2, S. 338; Journ. Pharm. 21, 88.

bestehend aus zwei Schichten, 1) einer oberen hellen, der Hauptsache nach concentrirte Schwefelsäure mit etwas gelöstem Brom und schwefliger Säure, und 2) einer unteren dunkelen, etwas nach Bromschwefel riechenden, im Wesentlichen aus Brom bestehend. Der Proceß verläuft also nicht nach der Gleichung :

sondern in folgender Weise :

Wahrscheinlich wird etwas schweflige Säure noch weiter reducirt nach der Gleichung :

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Schwefelsäure.

Ein zweiter Versuch, Sulfurylhydroxybromid zu bekommen durch Einwirkenlassen von Phosphorbromid auf Schwefelsäure (analog der Darstellung von $\text{SO}_2\text{Cl}(\text{OH})$ aus PCl_5 und SO_4H_2), führte zu einem ähnlichen negativen Resultat. Ich trug in eine Retorte mit Rückflusskühler und Chlorcalciumverschlufs zu 300 Grm. Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,85 bei 20° 278 Grm. Phosphorbromid portionenweise ein. Letzteres sank in der kalten Schwefelsäure zu Boden und löste sich erst bei gelindem Erwärmen unter Abgabe von Bromwasserstoff, Brom und schwefliger Säure und Rothfärbung der Flüssigkeit. Nachdem alles Phosphorbromid eingetragen war wurde abdestillirt, es ging ziemlich constant bei 67° eine rothe Flüssigkeit, welche im Wesentlichen aus Brom bestand und etwas nach Bromschwefel roch, über; als Gase entwichen Bromwasserstoffsäure, schweflige Säure und etwas Brom. Zuletzt

*) Trockene Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sich mit trockener schwefliger Säure zu Wasser, Schwefel und Jod resp. Chlor; bei Gegenwart von Wasser findet keine Zersetzung statt (Dumas, *Traité d. Chim.* II, 146; Gmelin, *Handb. d. Chem.* 6. Aufl., II, 2, S. 184).

wurde der Retorteninhalt hell und dickflüssig und bestand schliesslich aus einem Gemisch von Phosphorsäure und Schwefelsäure.

Einwirkung von Schwefeltetrabromid auf Schwefelsäureanhydrid.

In gleich negativem Sinne verlief der Versuch, Schwefeloxytetrabromid herzustellen.

Rose *) thut eines misslungenen Versuchs 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 schwefliger Säure.

Ich brachte bei einer Temperatur von $+6^{\circ}$ zu verschiedenen Malen eine Lösung von 1 Atomgew. Schwefel in 4 Atomgew. Brom (also Schwefeltetrabromid) zu Schwefelsäureanhydrid im Verhältniss 1 Mol. auf 1 Mol. und konnte beobachten, wie allmählig das Schwefelsäureanhydrid zerfloß und durch ein dem Gefäß aufgesetztes Chlorcalciumrohr ein bräunliches Gas, bestehend aus schwefliger Säure und Brom (Sauerstoff nicht vorhanden), in sehr constantem Strom entwich, bis nach einigen Tagen alles Schwefelsäureanhydrid zu einer aus zwei Schichten bestehenden Flüssigkeit gelöst war; die obere hellere war ein Gemisch aus Schwefelsäureanhydrid, schwefliger Säure und Brom, die untere dunkle bestand aus Brom und unzersetztem Bromschwefel. Die Reaction erfolgt somit nach der Gleichung :

Schliesslich sage ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Loth. Meyer, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorstehende Untersuchungen unternommen wurden, herzlichen Dank für seine werthvollen Rathschläge und die stets wohlwollende Unterstützung bei Ausführung der Arbeiten.

*) Gmelin, Handb. d. Ch. 6. Aufl., 1, 2, S. 338; Pogg. Ann. 44, 327.