

Das Wachstum war im Verlauf von 2 Monaten bei 25° nur ein äußerst geringes. Geerntete Hefetrockensubstanz 0.05 g mit 0.0034 g Stickstoff. Amylgeruch war kaum nachweisbar.

Ein unter gleichen Bedingungen angestellter Versuch mit untergäriger Bierhefe verlief in ähnlicher Weise ungünstig.

133. Ernst Wilke-Dörfurt und Gerhard Heyne: Über Doppelsalze der Chloride von Rubidium und Caesium mit Eisenchlorür.

[Mitteilung aus dem Allgemeinen Chem. Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingegangen am 18. März 1912.)

Bei einer Untersuchung über Vorkommen und Verbreitung des Rubidiums in den Kalisalz-Lagerstätten ergab sich, daß das seltene Alkali nicht gleichmäßig das Kalium in seinen Verbindungen begleitet, sondern hauptsächlich im Carnallit, ($\text{KCl}, \text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$), und zwar hier in bestimmten, durch Alter und Entstehungsweise von anderen verschiedenen Carnalliten sich findet. Für eine Anreicherung im Carnallit ist zweifellos die geringere Löslichkeit und größere Beständigkeit des Rubidium-Carnallits maßgebend. Zur Erklärung der Unterschiede im Rubidiumgehalt der verschiedenen Carnallite müssen aber wohl noch andere Dinge herangezogen werden. Da bei der ersten Entstehung der Carnallit-Ablagerungen nach Precht¹⁾, Boeke²⁾, Johnsen³⁾ und Parchow⁴⁾ Ferroeisensalze eine verhältnismäßig große Rolle gespielt haben, so kam in Frage, ob in ähnlicher Weise wie durch einen Rubidium-Carnallit, durch Bildung von vergleichsweise beständigen Doppelsalzen von Eisenchlorür mit den Chloriden des Rubidiums und Caesiums sich diese seltenen Alkalien in bestimmten Ausscheidungsschichten angereichert haben können. Dazu war die Kenntnis der Entstehungsbedingungen und Beständigkeitsgrenzen solcher Doppelsalze erwünscht.

Von Schabus⁵⁾ ist ein Kaliumeisenchlorür der Zusammensetzung $2\text{KCl}, \text{FeCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben worden. Precht⁶⁾ fand ein ferroeisen- und kaliumchloridhaltiges Doppelsalz und nannte es nach seinem Vorkommen in Douglasshall Douglassit. Er schrieb ihm die Formel des Schabusschen

¹⁾ z. B. Z. Ang. 18, 1935 [1905].

²⁾ Zentrabl. f. Min. u. w. 1909, 72; Kali 1908, 514.

³⁾ Kali 1909, Heft 6. ⁴⁾ ebenda 1910, Heft 5.

⁵⁾ Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl. 4, 1850, 475.

⁶⁾ B. 12, 557 [1879]; 13, 2326 [1880].

Salzes zu. Boeke, der die künstliche Darstellung des Douglasits versuchte, kam zu dem Ergebnis, daß er nicht existiert. Er erhielt vielmehr statt seiner ein Doppelsalz, das mit der Formel $KCl, FeCl_2, 2H_2O$ eine andere Art darstellt wie der Schabus-Prechtsche Douglasit $2KCl, FeCl_2, 2H_2O$.

Die größere Beständigkeit von Rubidium- und Caesiumkomplexen¹⁾ ließ erwarten, daß man aus der Kenntnis der entsprechenden Ferroeisendoppelsalze dieser Elemente die Frage nach dem Kaliumeisenchlorür durch Analogieschlüsse würde beantworten können.

Es gelang nun, die Salze $2RbCl, FeCl_2, 2H_2O$ und $2CsCl, FeCl_2, 2H_2O$ vom Schabusschen Typus und außer ihnen die Salze $RbCl, FeCl_2, 2H_2O$ und $CsCl, FeCl_2, 2H_2O$ vom Boekeschen Typus darzustellen. Daraus ist abzuleiten, daß für das Kalium beide Formen möglich sind. Daß also ungeachtet des Mißerfolges von Boeke, den künstlichen Kalium-Douglasit zu gewinnen, das Salz höchstwahrscheinlich existenzfähig ist (wenn auch vielleicht sein Existenzgebiet sehr eng begrenzt ist), und daß es in der Tat neben ihm ein zweites Doppelsalz vom Boekeschen Typus gibt.

1. Di-rubidiumchlorid-eisenchlorür-dihydrat, $2RbCl, FeCl_2, 2H_2O$.

Wasserhelle Krystalle: monoklin²⁾. Im Laufe einiger Wochen verwittern sie, der Luft ausgesetzt, durch Oxydation. Ihre Dichte wurde nach der Schwebemethode in Acetylen-tetrabromid³⁾-Benzol bestimmt zu 2.850 (23°). Das Salz kann aus Wasser umkrystallisiert werden.

Darstellung: Ein Gemisch der ausgekochten Lösungen von z. B. 1.8 g Blumendraht in 20 ccm reiner konzentrierter Salzsäure und 15 ccm Wasser und von 7.2 g Rubidiumchlorid in 30 ccm Wasser wurde schnell filtriert und über Schwefelsäure in verdünntem Wasserstoff der Krystallisation überlassen. Das nach wechselnden Zeiträumen erhaltene Salz wurde scharf abgesaugt, mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen und über geblühtem Sand getrocknet.

¹⁾ Wilhelm Biltz und Ernst Wilke-Dörfurt, B. 38, 123 [1905].

²⁾ Eine krystallographische Beschreibung verdanken wir Hrn. Dr. G. Hövermann. Sie wird zusammen mit Einzelheiten über Darstellung und Analysenmethode der hier aufgezählten Salze in der Dissertation von G. Heyne veröffentlicht werden.

³⁾ Für die Überlassung dieses für Dichtebestimmungen so sehr geeigneten Bromids sagen wir Hrn. Prof. Dr.-Ing. H. Precht in Neustaßfurt besten Dank.

0.3129 g Sbst.: 0.4411 g AgCl. — 0.3202 g Sbst.: 0.0638 g Fe₂O₃. —
 0.3624 g Sbst.: 0.5179 g Rb₂PtCl₆. — 0.1808 g Sbst. verloren 0.0151 g H₂O.
 Ber. Cl 35.05, Fe 13.80, Rb 42.24, H₂O 8.91.
 Gef. » 34.87, » 13.94, » 42.19, » 8.35.

2. Di-caesiumchlorid-eisenchlorür-dihydrat,
 2CsCl, FeCl₂, 2H₂O.

Farblose, ebenfalls monokline Krystalle. Das Verhalten an der Luft entspricht dem des Rubidiumsalses, aus Wasser läßt es sich umkrystallisieren; es entsteht dabei auch das Monocaesiumsalz. Die Dichtebestimmung geschah in Methylenjodid-Benzol bei 20° und ergab 3.275.

Es wurde dargestellt wie das Rubidiumsals aus z. B. 1.0 g Blumendraht in 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm Wasser und 16 g Caesiumchlorid in 50 ccm Wasser.

0.3900 g Sbst.: 0.4463 g AgCl, 0.0630 g Fe₂O₃. — 0.6332 g Sbst. verloren 0.0450 g H₂O.
 Ber. Cl 28.41, Fe 11.18, H₂O 7.22.
 Gef. » 28.31, » 11.30, » 7.11.

3. Mono-rubidiumchlorid-eisenchlorür-dihydrat,
 RbCl, FeCl₂, 2H₂O.

Es besteht aus schwach grünlich gefärbten Krystallen, die, wie die vorigen, monoklin, aber von anderem Habitus sind als sie. Es verwittert langsam an der Luft, wobei es sich oxydiert. Die Dichtebestimmung durch Schweben in Acetylen-tetrabromid-Äther ergab 2.711 (20°).

Zur Darstellung (s. o.) wurden z. B. vermischt: 11 g Blumendraht in 90 ccm reiner Salzsäure und 50 ccm Wasser und 14 g Rubidiumchlorid in 40 ccm Wasser.

0.4080 g Sbst.: 0.1153 g F₂O₃, 0.1937 g Rb₂SO₄. — 0.3024 g Sbst.: 0.4527 g AgCl.
 Ber. Cl 37.50, Fe 19.68, Rb 30.12.
 Gef. » 37.03, » 19.76, » 30.39.

4. Mono-caesiumchlorid-eisenchlorür-dihydrat,
 CsCl, FeCl₂, 2H₂O.

Die Krystalle sind ebenfalls schwach grünlich gefärbt; sie sind monoklin und dem vorigen Salz in der Ausbildung ähnlich. Die Dichte wurde in Acetylen-tetrabromid-Äther bei 17° zu 2.907 bestimmt.

Zur Darstellung wurden z. B. gemischt: 3 g Blumendraht in 30 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser und 16 g Caesiumchlorid in 50 ccm Wasser.

0.1885 g Sbst.: 0.2441 g AgCl. — 0.3380 g Sbst.: 0.0817 g Fe₂O₃. —
0.5363 g Sbst.: 0.5505 g Cs₂PtCl₆. — 0.4440 g Sbst.: 0.0499 g H₂O.

Ber. Cl 32.13, Fe 16.87, Cs 40.12, H₂O 10.88.

Gef. » 32.04, » 16.91, » 40.48, » 11.24.

134. M. Claasz: Der Thionylindigo.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

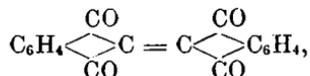
(Eingegangen am 27. März 1912.)

Der Ersatz der im Indigomolekül als auxochrom geltenden Imidgruppe durch Schwefel und Sauerstoff hat zum Thio- und Oxindigo geführt. Während der Thioindigo in Bezug auf sein färberisches Verhalten große Übereinstimmung mit dem Indigoblau zeigt, scheint der Oxindigo¹⁾ der typischen, auf Oxydation beruhenden färberischen Eigenschaften zu entbehren.

Daraus ist zu schließen, daß im Indigoblau bisher unbekannte konstitutive Momente, die mit seiner Farbstoffnatur eng zusammenhängen, vorliegen müssen.

Wäre die Annahme, daß die Farbe des Indigoblaus auf dem durch das Auxochrom vertieften Chromophor CO.C:C.CO beruhe, richtig, so ist das sowohl in Eigenfarbe als auch in Farbvermögen vom Indigoblau stark abweichende Verhalten des Oxindigos nicht gut zu erklären.

Erwägt man weiter, daß Verbindungen mit dem Chromophor CO.C:C.CO meist nur schwache, oft auch gar keine Eigenfarbe zeigen, wie z. B. das in seiner *cis*-Form farblose, in seiner *trans*-Form nur schwach gelb gefärbte Dibenzoyl-äthylen, C₆H₅.CO.CH:CH.CO C₆H₅²⁾, und der rot gefärbte Indenigo³⁾,



¹⁾ R. Störmer, B. 44, 315 [1911]. Siehe auch Fries und Hasselbach, B. 44, 127 [1911]. Nach einer Privatmitteilung von Hrn. Prof. Störmer, für welche ich meinen Dank abzustatten an dieser Stelle nicht unterlassen möchte, löst sich der Oxindigo in alkalischem Hydrosulfit und zwar mit etwas vertiefter Farbe auf, er wird aber aus dieser Lösung von der Faser nur in hell lichtgelben, an der Luft sich nicht vertiefenden Tönen aufgenommen.

²⁾ Paal und Schulze, B. 33, 3795 [1900]. ³⁾ B. 30, 386 [1897].