

Bei mehrmals wiederholtem Versuche ergab sich, daß Indigo sich aus *o*-Aminobenzylalkohol und Glycerin unter den gegebenen Bedingungen schon in 2 Minuten reichlich bildet; die Reaktion darf somit zu einem Vorlesungsversuche empfohlen werden.

Werden die Dämpfe, die sich bei der Reaktion in unbedeutender Menge entwickeln, durch einen Kühler verdichtet und gesammelt, so erhält man ein durchsichtiges, wasserhaltiges Destillat von eigentümlichem, ammoniakalischem Geruch, aus welchem sich bei längerem Stehen eine krystallinische Substanz ausscheidet. Dieselbe schmolz, auf einem Tonteller direkt ohne Umkrystallisation gepreßt und in vacuo getrocknet, bei 79–80°; sie erwies sich als identisch mit dem ursprünglichen Amidobenzylalkohol.

Im Kühlrohr wurden auch ein Paar Tropfen eines gelblich gefärbten, leicht beweglichen Öles von eigenartigem Geruch gefunden, das sich mit Wasser nicht mischte.

o-Amidobenzylalkohol siedet bei 270–280°. Es ist also zu erwarten, daß beim Erhitzen dieser Substanz mit Glycerin und Kali bis 300° die Ausbeute an blauem Indigo bedeutend erhöht wird, wenn der Prozeß mit einem Rückflußkühler, oder besser in einem Autoklaven unter Umrühren ausgeführt wird.

Die von uns unter denselben Bedingungen aus Anthranilsäure und Glycerin parallel ausgeführte Darstellung von Indigo ergab, daß hier zur Reaktionsvollendung wenigstens eine halbe Stunde notwendig ist; merkwürdigerweise ist auch die Ausbeute in diesem letzteren Falle weniger günstig.

Moskau, 1910.

444. Otto Hauser: Über das basische Thoriumsulfat.

(Eingegangen am 5. Oktober 1910.)

In den Compt. rend. 1910, 24 findet sich eine Abhandlung von Barre, welche die basischen Salze des Thoriumsulfats betrifft und sich gegen die Darstellung wendet, die Demarçay¹⁾ von diesem Gegenstand gegeben hat. Barre findet, daß das von Demarçay angegebene Salz $3\text{Th}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ThO}(\text{SO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$ unter den von diesem Autor festgesetzten Bedingungen nicht als chemisches Individuum existiert, daß es vielmehr als ein Gemisch der Salze $\text{Th}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ThO}(\text{SO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$ angesehen werden muß. Nun habe auch ich schon vor längerer Zeit²⁾ — und das scheint Hrn. Barre unbekannt geblieben zu sein — in Gemeinschaft mit F. Wirth durch eine ausführliche Versuchsreihe einwandfrei nachgewiesen, daß man nach der Arbeitsweise Demarçays zu keinem einheitlichen Produkt gelangen

¹⁾ Compt. rend. 96, 728 [1860].

²⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. 60, 242.

kann und daß die erhaltenen Niederschläge lediglich mechanische Gemenge von Hydraten des neutralen Thorsulfats und des basischen Salzes $\text{ThO}(\text{SO}_4)$ sind. Insoweit befinden sich also unsere Resultate in bester Übereinstimmung. Um indes keine Mißverständnisse über die verschiedenen Angaben von Barre und von uns betreffend den Wassergehalt des Hydrates von $\text{ThO}(\text{SO}_4)$ aufkommen zu lassen, mögen kurz noch folgende Bemerkungen angeschlossen werden. Barre sowohl als wir haben bemerkt, daß die Umwandlung des neutralen Thorsulfats in das basische Salz nur sehr langsam verläuft, so daß man sehr leicht Gemische des Hydrolysenprodukts und des neutralen Salzes erhält, welchem Irrtum ja, wie erwähnt, Demarçay zum Opfer gefallen ist. Um das zu vermeiden, haben wir die Versuchstemperatur wesentlich höher gewählt und konstatiert, daß die Umwandlung über 125° verhältnismäßig rasch verläuft, und daß zwischen dieser Temperatur und 180° das Hydrat $\text{ThO}(\text{SO}_4), \text{H}_2\text{O}$ stabil ist. Da es uns damals behufs eines Vergleichs des basischen Sulfats des Thoriums mit den basischen Sulfaten anderer vierwertiger Erden lediglich auf das Verhältnis Thorerde : Schwefelsäure in ihm ankam, sind wir auf die Existenz möglicher anderer Hydrate desselben nicht weiter eingegangen, sondern haben uns mit der Feststellung begnügt, daß man glatt die reine Verbindung $\text{ThO}(\text{SO}_4), \text{H}_2\text{O}$ erhält, wenn eine Lösung von Thorsulfat-Anhydrid in Wasser im Verhältnis von ungefähr 1 : 140 während einiger Stunden im Einschmelzrohr auf ca. 160° erhitzt wird. Indes geht auch aus den von uns früher mitgeteilten Versuchen, soweit sie sich auf niedrigere Temperaturen beziehen, hervor, daß in der Umgebung von 100° ein Hydrat $\text{ThO}(\text{SO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten wird. Nur sind wir damals wegen zu kurzer Versuchsdauer nicht zu einheitlichen Produkten gelangt; so fanden wir in einem Fall:

$\text{ThO}(\text{SO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$.	Ber. ThO_2 , 69.51, SO_3 ¹⁾ 21.02, H_2O 9.46
	Gef. > 69.60, > 22.80, > 7.50.

Bei einer Wiederholung der Versuche habe ich eine Lösung neutralen Thorsulfats in den angegebenen Konzentrationsverhältnissen bei 100° während 30 Stunden im Ölbad geschüttelt. Der gebildete Niederschlag wurde nach dem Öffnen des noch heißen Einschmelzrohres sofort abfiltriert und zunächst einige Male mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und lufttrocken analysiert. Es ergaben sich die Zahlen:

$\text{ThO}(\text{SO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$.	Ber. ThO_2 , 69.51, SO_4 21.02, H_2O 9.46.
	Gef. > 69.80, > 21.21. > 8.99/

¹⁾ Durch einen Druckfehler steht im Original SO_4 .

Also sind die Angaben Barres über den Wassergehalt des bei 100° stabilen Salzes vollkommen richtig.

Faßt man unsere und Barres Resultate zusammen, so ergibt sich daraus, daß durch die Hydrolyse von Thoriumsulfatlösungen mäßiger Verdünnung Hydrate des basischen Salzes $\text{ThO}(\text{SO}_4)$ entstehen, die je nach der Versuchstemperatur ein oder zwei Moleküle Wasser auf ein Molekül $\text{ThO}(\text{SO}_4)$ enthalten. Daß bei der Hydrolyse sehr verdünnter Lösungen die Zersetzung bis zum Hydroxyd gehen kann, haben wir schon früher gezeigt.

Berlin, Anorgan.-chem. Institut der Techn. Hochschule.

445. Julius Schmidt: Bemerkungen zu meinen Arbeiten in der Fluorensreihe.

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Als ich vor kurzem gelegentlich einer mit H. Wagner ausgeführten Untersuchung¹⁾ zum ersten Male den von Graebe entdeckten, roten Kohlenwasserstoff Di-biphenyl-äthen, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$, in Händen hatte, schöpfte ich Verdacht, daß die rote Farbe der von Stützel und mir²⁾ als »Fluorenäther« beschriebenen Verbindung auf eine Beimischung an diesem Kohlenwasserstoff zurückzuführen sein könnte. Sogleich wurde eine diesbezügliche Prüfung durchgeführt.

Es gelang mir tatsächlich — nachdem ich nunmehr mit den Eigenschaften des Dibiphenyl-äthens vertraut war — aus dem Rest des von der früheren Untersuchung herrührenden Präparates durch Waschen mit Benzol geringe Mengen des roten Kohlenwasserstoffs zu isolieren und den fast farblosen Hauptbestandteil mit dem von Graebe und Stindt³⁾ entdeckten Di-biphenyl-äthenoxyd (I) zu identifizieren. Aus dem letzten Heft der »Berichte« (S. 2488) ersehe ich nun, daß mich H. A. Kliegl in der Absicht, die früheren Angaben richtig zu stellen, überholt hat. Ich möchte deshalb nur noch Folgendes darüber bemerken:



Ursprünglich hielt ich das bei der Reduktion von Fluorenoxim mit Zinn- und Salzsäure entstehende Endprodukt für die Substanz I, als die es sich jetzt entpuppt hat.⁴⁾ Aber ein Druckfehler, der sich im Referat⁵⁾ der

¹⁾ Diese Berichte **43**, 1796 [1910]. ²⁾ Ann. d. Chem. **370**, 2 [1909].

³⁾ Ann. d. Chem. **291**, 5 [1896].

⁴⁾ Diese Berichte **29**, Ref. 497 [1896].