

ähnlichen Gelen des gleichen Systems auszeichnen muß. Dabei ist die Einschränkung zu machen, daß bei Nichterfüllung dieser Kriterien sehr wohl Gele vorliegen können, deren kleinste, wenig und amikrokrystallinen Aggregate eine chemisch-stöchiometrische Verbindung darstellen, die als solche aber wieder die Bausteine von Kapillaren bilden können, in denen Wasser noch kolloidchemisch gebunden ist, d. h. eine wohldefinierte, chemisch-stöchiometrische amikroskopisch kristallisierte Verbindung baut das Kapillargerüst dieses Gels auf, wobei das Kapillargerüst auch kolloid gebundenes Wasser einschließt. In solchen Fällen gibt es keine eindeutigen Kriterien zur Erkennung der in der Gerüstsubstanz vorliegenden stöchiometrisch-chemischen Verbindung, es sei denn, daß man dieses System verändert und es gelingt, unter Schonung des Kapillargerüsts das kolloid gebundene Wasser zu entfernen oder irgendwie für sich zu bestimmen.

Herr G. F. Hüttig (Prag): Es erscheint dringend notwendig, solche Oxydhydrate, die durch ein eigenes Kristallgitter ausgezeichnet sind, und über deren Existenz daher auch kein Zweifel besteht, scharf zu unterscheiden und abzutrennen von Gelen oder deren Entwässerungsprodukten, welche dieses Merkmal nicht besitzen und von denen auf einer mehr oder minder überzeugenden Grundlage angenommen wird, daß sie aus bestimmten chemischen Verbindungen bestehen oder bestimmte chemische Verbindungen an ihrem Aufbau beteiligt sind. Einer Nomenklatur von W. Biltz folgend, sollen die Hydrate mit einem eigenen Kristallgitter als „Hydrate erster Art“, hingegen instabile parasitäre Einlagerungen von Wasser in die gedehnten oder wenig veränderten Gitter der Hydrate erster Art oder sonst in fremde, nur entlehnte Gitter als „Hydrate zweiter Art“ bezeichnet werden. Bei der Erkennung und Deutung des in zweiter Art gebundenen Wassers möge die Zuständigkeit der gleichen Prinzipien anerkannt werden, wie sie in bezug auf die Ergebnisse bei der Entwässerung der Hydrate erster Art Gültigkeit haben. In den bisher untersuchten Fällen ist in den Debyeogrammen und den Entwässerungskurven für das in zweiter Art gebundene Wasser stets eine geringere Neigung zur Ausbildung streng geordneter Gitterebenen und zur Besetzung fester Gitterpunkte zum Ausdruck gekommen. Vielleicht sind die von Herrn Kraut als einheitliche chemische Verbindungen angesprochenen Systeme wenigstens zum Teil als „Hydrate zweiter Art“ hier einzuordnen. — Das schwierigere Problem stellt die Frage dar, welche chemischen Verbindungen in einem amorphen Gel anzunehmen sind: Da amorphe Phasen als unterkühlte Flüssigkeiten zu betrachten sind,

wird diese Frage ähnlich, aber zum Teil noch schwieriger als die Frage nach den Solvatverbindungen innerhalb einer Lösung sein. Die in dieser Richtung gehenden Auswertungen der Versuchsergebnisse führen zu der Anschauung, daß bei den in bestimmter Weise frisch hergestellten Gelen des $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ThO}_2/\text{H}_2\text{O}$ nahezu das gesamte Wasser — insoweit es nicht als überschüssiges Wasser als zweite Phase kapillar gebunden ist — nicht nur zwischen den ungeordneten Oxydmolekülen, sondern auch zwischen deren einzelnen Atomen frei beweglich hindurchtritt. Bei anderen amorphen Systemen, z. B. bei gewissen amorphen Präparaten des Systems $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, dürfte das Wasser vorwiegend bestimmte chemische Bindungen bevorzugen. — Bisher kaum gekannte Anforderungen an die theoretische Behandlung stellen die verschiedensten, untereinander übereinstimmenden Beobachtungen über kontinuierliche Übergänge der Eigenschaften der amorphen Zustände in die der kristallisierten Zustände.

Herr J. Böhm (Freiburg): Die röntgenographischen Methoden eignen sich im wesentlichen zur Untersuchung kristallisierter Stoffe und können deshalb keine direkten Aufschlüsse über die chemische Natur „amorpher“ Gele liefern. Auch der Rückschluß aus den bei gealterten Gelen sichtbar werdenden Diagrammen auf das Vorhandensein der gleichen Verbindung im frischen Gel ist anfechtbar. Bei so feindispersen, empfindlichen und veränderlichen Systemen, wie es die Hydroxydgele sind, dürften die Methoden, die sich sonst zum Nachweis diskreter Hydratstufen als geeignet erwiesen haben, nicht gleichmäßig gut brauchbar sein. Methoden, die ein rasches Arbeiten ermöglichen und gleichzeitig die empfindlichen Gele schonen (optische Methoden, Extraktionsverfahren u. ä.), sowie die Beurteilung empfindlicher chemischer Umsetzungen sollten auch bei amorphen Hydroxydgelen bestimmter Elemente den Nachweis definierter Hydrate sicherstellen können. Als Vorarbeit wird man nach sorgfältiger Diskussion der Fällungsbedingungen eine größere Reihe von Präparaten darstellen und für die weitere Untersuchung diejenigen herausuchen, die sich ihrer Entstehung nach und nach sonstigen Merkmalen (Löslichkeit usw.) als besonders einheitlich, rein und unveränderlich erweisen. Methoden, wie der isotherme und isobare Abbau, die lange Versuchsdauern und eventuell die gleichzeitige Anwendung höherer Temperaturen erfordern, sind für die spezielle Aufgabe des Nachweises stöchiometrischer Verbindungen weniger geeignet. Auf jeden Fall wird die Sicherheit des Nachweises durch die gleichzeitige Anwendung mehrerer Methoden erhöht.

Gez.: W. H. Albrecht (Manchester), J. Böhm (Freiburg), R. Fricke (Münster), F. Hahn (Frankfurt a. M.), L. Havestadt (Münster), F. Hein (Leipzig), G. F. Hüttig (Prag), G. Jander (Göttingen), H. Kraut (Dortmund), O. Kostelitz (Prag), W. J. Müller (Wien), O. Ruff (Breslau), A. Simon (Stuttgart). [A. 127.]

Über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Salze.

Von WERNER HOTH und GOTTFRIED PYL.
Chemisches Institut der Universität Greifswald.
(Eingeg. am 29. April 1929.)

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Aziden kam bisher praktisch nur das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure in Betracht, das nach dem bekannten Verfahren von Wislicenus aus Natriumamid und Stickstoffoxydul in guter Ausbeute zugänglich ist. Um aus dem Natriumazid zu anderen wasserlöslichen Aziden

zu gelangen, ist es nötig, die durch Schwefelsäure freigemachte Stickstoffwasserstoffsäure zu destillieren und das Destillat mit dem Hydroxyd der entsprechenden Base zu neutralisieren. Die äußerst unangenehmen Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure bei der Destillation sind bekannt, und so schien es wünschens-

wert, nach experimentellen Möglichkeiten zu suchen, welche es gestatten, die zur Herstellung von Alkali- und Erdalkaliaziden nötige Destillation entweder überhaupt zu umgehen, oder die dabei auftretenden Gefahrmomente möglichst auszuschalten. Vor allen Dingen suchten wir nach einer bequemen Darstellungsmethode für Bariumazid, von dem man durch Umsetzung mit Sulfaten zu jedem gewünschten Azid von größter Reinheit gelangen kann.

Die Explosionsgefahr bei der Destillation läßt sich umgehen durch Arbeiten unter möglichst stark vermindertem Druck¹⁾, — womit zugleich der Vorteil einer erheblichen Senkung der Destillationstemperatur erreicht wird, — und sofortige Bindung der Säure mit Hydroxyd zum gewünschten Azid, so daß jederzeit nur eine minimale Menge freier Säure vorhanden ist. Diese Methode ist nach unseren Erfahrungen gänzlich gefahrlos und gestattet eine bequeme Herstellung löslicher Azide.

Eine wässrige Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure läßt sich aus Natriumazid ohne Destillation herstellen, wenn man durch Zugabe einer geeigneten Säure das Natrium als schwer lösliches Salz entfernt. Das Pyroantimoniat scheidet als zu unbeständig aus, dagegen bewährt sich das saure Oxalat und das Silicofluorid. Der Weg über das Oxalat ist in dem D. R. P. 435 654 bereits beschrieben worden. Es wird in diesem Patent mit Recht darauf hingewiesen, daß bei der weiteren Verarbeitung etwaig vorhandene überschüssige Säure bei der Gewinnung von Erdalkaliaziden nicht stört, da bei der späteren Neutralisation mit Erdalkalihydroxyd zunächst Erdalkalioxalat ausfällt und durch Filtration entfernt werden kann. Bezüglich der Löslichkeit liegen die Verhältnisse für die Kieselfluowasserstoffsäure günstiger als für die Oxalsäure. (Löslichkeit der Natriumsalze bei 16°: Silicofluorid 0,6 : 100, Oxalat 1,4 : 100.) Wäre das Kaliumazid als Ausgangsmaterial zugänglich, so lägen noch günstigere Verhältnisse vor, da man einerseits über das schwer lösliche Kaliumperchlorat zu einer recht reinen Säure, andererseits durch Umsatz mit Bariumperchlorat leicht zu reinem Bariumazid gelangen kann.

Für die Gewinnung des Kaliumazids fehlen in der Literatur genaue Angaben, nach Wislicenus soll es ebenso wie das Natriumazid zu gewinnen sein. Nach der Vorschrift zur Herstellung von Natriumazid von Dennis und Browne wird Stickoxydul in das geschmolzene Natriumamid²⁾ eingeleitet, ein unbedingtes Erfordernis für die quantitative Umsetzung. Hierbei tritt sehr häufig der Fall ein, daß sich das Zuleitungsrohr verstopft.

Beginn der Zersetzung im
Vakuum:

Schmelzpunkt:

Tiede³⁾ Suhrmann⁴⁾ Thitherley⁵⁾ Wöhler⁶⁾

NaN ₃	330°	275°	NaNH ₂	155°	210°
KN ₃	320°	355°	KNH ₂	270°	338°
BaN ₃	160°	—			

Da bei der Kaliumverbindung der Schmelzpunkt des Amids viel näher am Zersetzungspunkt des Azids liegt

¹⁾ Kirkby und Marsh stellten als untere Zerfallsgrenze in der Abhängigkeit vom Druck 10 mm fest. *Proceed. Roy. Soc., London* 88, 90 [1913].

²⁾ L. M. Dennis und A. W. Browne, *Ztschr. anorgan. Chem.* 40, 94 [1914].

³⁾ E. Tiede, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 49, 1745 [1916].

⁴⁾ R. Suhrmann und K. Clusius, *Ztschr. anorgan. Chem.* 152, 56 [1926].

⁵⁾ A. Thitherley, *Journ. chem. Soc.* 65, 512 [1894].

⁶⁾ L. Wöhler, *Ztschr. Elektrochem.* 24, 261 [1918].

als bei der Natriumverbindung, benutzten wir an Stelle des von Dennis und Browne beschriebenen Reaktionsgefäßes einen Drehrohrföfen⁷⁾, der erlaubte, das Stickstoffoxydul schon bei Sinterungstemperatur des Amids auf dieses einwirken zu lassen, und ein störungsfreies Arbeiten ermöglichte. Das sich bildende Azid setzt den Schmelzpunkt des Gemisches herab, so daß keine Gefahr besteht, der Zersetzungstemperatur des Azids zu nahe zu kommen so daß eine vollständige Umsetzung erzielt wird; die Ausbeute ist fast theoretisch.

Versuche, auf diesem Wege zu dem noch geeigneteren Bariumazid zu gelangen, schlugen fehl, da Stickoxydul bei der in Frage kommenden Temperatur nicht mit Bariumamid reagiert (Zersetzungspunkt des Bariumazids bei 160°). Dagegen erhält man Bariumazid leicht auf einem anderen Wege, ähnlich dem von Thiele und Stollé⁸⁾ beschrittenen, durch die Einwirkung von salpetriger Säure in Form von Äthylnitrit auf Hydrazin in Gegenwart von Bariumhydroxyd. Die Ausbeute beträgt aber nur 30% der theoretischen.

Ein anderer Weg führt über das Lithiumazid, das durch doppelte Umsetzung in alkoholisch-wässriger Lösung aus Lithiumchlorid und Natriumazid erhalten werden kann. Da die Löslichkeit von Lithiumcarbonat und -phosphat klein ist, kann man aus löslichen Carbonaten und Phosphaten sehr reine Azide herstellen. (Löslichkeit bei 100° in 100 g Wasser: Li₂CO₃ 0,73 g; Li₃PO₄ geringer als das Carbonat.⁹⁾) Diese Methode ist der Oxalsäure- und Kieselfluorwasserstoffmethode in der Reinheit der erhaltenen Produkte überlegen, erfordert aber zu ihrer Ausführung längere Zeit.

Experimenteller Teil.

Destillation von Stickstoffwasserstoffsäure unter vermindertem Druck.

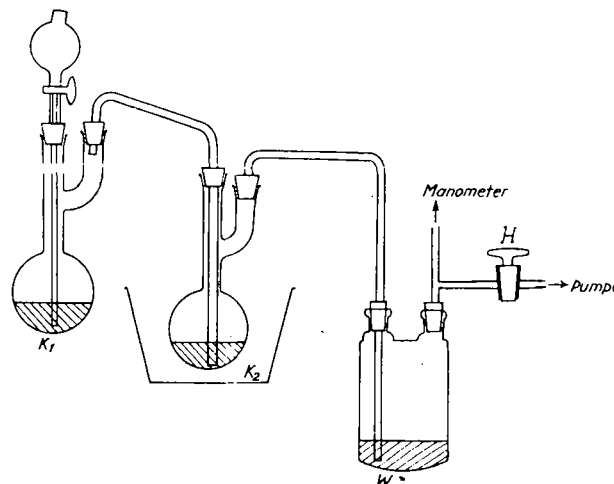


Abb. 1 zeigt die Destillationsapparatur.

Von den beiden durch ein weites Rohr verbundenen Kolben wird K₁ mit einer Lösung von Natriumazid beschickt, deren Konzentration so gewählt ist, daß nach Zugabe der äquivalenten Menge Schwefelsäure eine 5%ige Säure entsteht. Der Kolben K₂ enthält Alkali- oder Erdalkalihydroxyd. Die Woulfsche Flasche W dient zur Aufnahme von Lauge, um jegliches Entweichen von Stickstoffwasserstoffsäure zu verhindern. In dem bis auf den Boden reichenden Tropftrichter befindet sich die zur Umsetzung erforderliche Menge verdünnter Schwefelsäure. Es ist günstig, den Kolben K₂ durch fließendes Wasser oder Eis zu kühlen.

⁷⁾ Diese Methode scheint uns auch für die laboratoriumstechnische Gewinnung des Natriumamids und -acids dem Verfahren von Dennis und Browne überlegen.

⁸⁾ Thiele und Stollé, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 41, 2811 [1908]. ⁹⁾ Gmelin-Kraut, VIII. Aufl., 245 [1926].

Zunächst wird nun die ganze Apparatur mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe so weit als möglich evakuiert und dann aus dem Tropftrichter langsam verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Die frei werdende Stickstoffwasserstoffsäure tritt in die in dem Kolben K_2 befindliche Hydroxydlösung ein. Liegt Alkalihydroxyd vor, so wird die Säure sofort vollständig gebunden. Will man Erdalkaliazid herstellen, so verwendet man wegen der Schwerlöslichkeit Aufschlemmungen der fein gepulverten Hydroxyde. Für die Absorption ist es daher wesentlich, daß die Hydroxydlösung dauernd in Bewegung gehalten wird. Dies wird dadurch erreicht, daß das Verbindungsrohr von K_1 nach K_2 bis dicht über den Boden von K_2 geführt wird. Nachdem die Destillation kurze Zeit in Gang ist, kann der Hahn H_2 geschlossen und die Wasserstrahlpumpe abgeschaltet werden. Die Destillation kann dann lange Zeit unbeaufsichtigt bleiben.

Führt man den Versuch bei Zimmertemperatur aus, so gelingt es nicht, alle Stickstoffwasserstoffsäure aus der Lösung in Kolben K_1 auszutreiben. Man muß deshalb nach Zugabe der Schwefelsäure den Kolben K_1 auf 40° erwärmen, worauf dann auch der Rest, etwa 10%, überdestilliert. Die Zugabe der Schwefelsäure läßt sich mit Leichtigkeit so regulieren, daß der Druck höchstens bis zu 40 mm beträgt. Subtrahiert man noch den Dampfdruck des Wassers — bei 0° und 5 mm — so beträgt demnach der Druck der Säure im Höchstfall 35 mm. Auf diese Weise lassen sich die Azide der Alkalien und Erdalkalien aus ihren Hydroxyden gewinnen. Bei der Darstellung der Alkaliazide wurde etwas weniger als die berechnete Menge Hydroxyd genommen, und die Lösung mit einem Tropfen Phenolphthalein schwach rosa gefärbt. Die Destillation wurde dann, sobald die Rosafärbung verschwunden war, abgebrochen, und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Bei der Gewinnung der Erdalkaliazide wurde dagegen stets ein Überschuß von Hydroxyd angewandt, der sich nach der Destillation mit Kohlensäure (bis zur Entfärbung von Phenolphthalein) leicht ausfällen läßt. Darauf werden die Lösungen bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft, nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Einleiten von Kohlensäure und das Eindampfen hat stets Verluste zur Folge, die beim Umkristallisieren rund 20% betragen. Der durch das Einleiten von Kohlensäure hervorgerufene Verlust beläuft sich auf rund 10%. Das Einleiten der Kohlensäure muß daher auf das zulässige Mindestmaß beschränkt werden.

Die Destillationsdauer ist schwankend, doch läßt sich bei langsamem Gang die 5 g Natriumazid entsprechende Menge Stickstoffwasserstoffsäure in der Regel in drei Stunden vollständig destillieren.

Durch das Destillieren im Vakuum und die unmittelbare Absorption wird die Herstellung der Alkali- und Erdalkaliazide vollkommen gefahrlos.

Wässerige Stickstoffwassersäure aus Natriumazid mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Gewinnung von Bariumazid.

Zum Umsatz wurden gebracht: reine 27%ige Kieselfluorwasserstoffsäure von Kahlbaum und zweimal umkristallisiertes Natriumazid.

10,0 g Natriumazid wurden in 100 ccm Wasser mit 41,0 g Kieselfluorwasserstoffsäure unter Eiskühlung versetzt. Nach dem Filtrieren enthielt die Lösung 6,6 g Stickstoffwasserstoffsäure und 0,7 g Natriumsilicofluorid. Die

Lösung wurde mit 24,23 g Bariumhydroxyd umgesetzt und nach dem Filtrieren durch Eindampfen auf dem Wasserbad kristallisiert.

Darstellung von Kaliumazid.

In dem weiterhin beschriebenen Ofen lassen sich 80 g Kalium bequem verarbeiten. Die Konstruktion des Ofens geht aus Abb. 2 und 3 hervor:

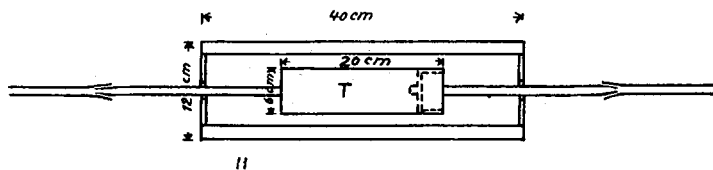


Abb. 2.

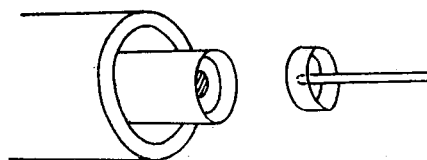
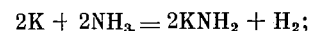


Abb. 3.

Der Hauptteil des Ofens besteht aus einer Eisentrommel T (Durchmesser 6 cm, Länge 20 cm). Auf der einen Seite läßt sich die Trommel öffnen, wie besonders aus Abb. 3 ersichtlich ist. Die andere Seite der Trommel und das Verschlussstück tragen je einen Rohransatz von etwa 1 cm lichter Weite und 15 cm Länge. Die beiden Rohransätze passen in zwei Eiserschliffe. Um Verstopfungen an den Rohrmündungen zu vermeiden, ragen diese noch auf etwa 2 cm in das Innere der Trommel hinein. Das Verschlussstück kann dadurch befestigt werden, daß der cylindrische Zwischenraum zwischen der Trommel und dem Verschlussstück mit Asbestseil zugestopft wird. Die Trommel selbst befindet sich in einem elektrisch heizbaren Schamottrohr, dessen offene Enden durch Asbestpappe gut abgeschlossen werden. Die Drehung des Ofens erfolgt durch eine entsprechende Antriebsvorrichtung, wobei die Schliffe als Lager dienen.

Während der Umwandlung des Kaliums in Kaliumamid hält man den Ofen auf einer Temperatur von 300° . Einige Schwierigkeiten bereitet es, den Endpunkt der Reaktion zu erkennen. Die Umsetzung des Kaliums mit Ammoniak verläuft nach der Gleichung:



aus zwei Vol. Ammoniak entsteht ein Vol. Wasserstoff. Wenn also noch unverändertes Kalium vorhanden ist, so hat das zur Folge, daß der aus dem Ofen austretende Gasstrom bei gesteigerter Drehgeschwindigkeit verlangsamt wird. Einen Anhalt gibt auch die gasvolumetrische Verfolgung des Reaktionsverlaufes.

Nach Beendigung der Kaliumamidbildung wird die ganze Apparatur mit Stickstoff ausgespült und der Ofen auf $270-280^\circ$ gebracht; erst dann wird mit dem Einleiten von Stickoxydul begonnen. Wegen des sich bildenden Ammoniaks läßt sich der Endpunkt der Reaktion leichter erkennen.

Nach Beendigung der Umsetzung und nach Erkalten des Ofens im Stickoxydulstrom ist die Innenwand mit einer gleichmäßigen, festen weißen Kruste von Kaliumhydroxyd und Kaliumazid überzogen, die sich nur langsam unter allmählicher Erwärmung in Wasser löst. Beim Eindampfen kristallisiert das Kaliumazid in schönen Blättchen aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Bei einem Versuch wurden erhalten: aus 30,0 g Kalium 29,6 g Kaliumazid. Es wurde also fast die theoretische Menge, 31,1 g, Kaliumazid auch praktisch erreicht.

Bariumazid aus Hydrazin und Äthylnitrit.

31,5 g Bariumhydroxyd wurden mit 200 ccm einer 5%igen Hydrazinhydratlösung in einem Erlensmeyer-Kolben übergossen. Der Kolben wurde mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Rührer eingeführt wurde. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren wurden durch einen Tropftrichter langsam 15 g Äthylnitrit zugegeben. Hierauf wurde 24 Stunden lang gerührt, das nicht umgesetzte Bariumhydroxyd mit Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Die Ausbeute betrug 8,0 g Bariumazid, also 30% der Theorie. Die Durchführung der Umsetzung mit einem Überschuß von Bariumhydroxyd ergab keine besseren Resultate.

Lithiumazid aus Natriumazid und Lithiumchlorid.

$\frac{2}{10}$ Mol. = 8,5 g wasserfreies und fein gepulvertes Lithiumchlorid wurden in 200 ccm abs. Alkohol durch Schütteln gelöst und zu der Lösung $\frac{2}{10}$ Mol. = 13,0 g technisches Natriumazid in 30 ccm heißem Wasser gegeben. Nach einigem Umschütteln wurde vom Niederschlag abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Der Rest der Feuchtigkeit muß im Vakuumexsikkator entfernt werden. Das so erhaltene Rohazid wurde im Verhältnis 1:5 in abs. Alkohol durch längeres Schütteln bis auf zurückbleibendes Natriumchlorid und Natriumazid in Lösung gebracht. Das nach dem Filtrieren auskristallisierte Salz enthält noch 4,2% Chlor. Um chlorfreies Lithiumazid zu gewinnen, ist es nötig, die alkoholische Lösung durch Eingießen in das neunfache Volumen abs. Äthers zu fällen. Man erhält so 7,0 g reines Lithiumazid. Die Ausbeuten sind: chlorhaltiges 92%, reines 71%.

Zusammenfassung.

1. Alkali- und Erdalkaliazide lassen sich aus Natriumazid leicht und gefahrlos gewinnen, indem man Stickstoffwasserstoffsäure unter vermindertem Druck aus Natriumazid mit Hilfe von Schwefelsäure in Freiheit setzt und durch vorgelegtes Hydroxyd zu dem gewünschten Azid bindet. 2. Wässrige Lösungen von Stickstoffwasserstoffsäure lassen sich aus Natriumazid gewinnen, indem man es mit Kieselfluorwasserstoffsäure — oder auch Oxalsäure — umsetzt. Die Lösungen enthalten noch Natriumsilicofluorid bzw. saures Oxalat. Sie lassen sich jedoch leicht in reines Bariumazid überführen. Aus Bariumazid läßt sich eine reine wässrige Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Füllen mit Schwefelsäure herstellen, während sich Azido leicht durch Umsatz mit Sulfaten gewinnen lassen. 3. Es werden reproduzierbare Versuchsbedingungen zur Herstellung von Kaliumamid und -azid nach dem Verfahren von Wislicenus angegeben. Das beschriebene Drehrohrofenverfahren bedeutet auch für die laboratoriums-technische Darstellung des Natriumamids und -azids eine Vereinfachung. Vom Kaliumazid ausgehend, ist Bariumazid durch Umsatz mit Bariumperchlorat leicht zugänglich. 4. Bariumazid läßt sich in einer Ausbeute von 30% gewinnen durch Einwirkung von Äthylnitrit auf Hydrazinhydrat und Bariumhydroxyd. 5. Lithiumazid läßt sich durch doppelte Umsetzung aus Natriumazid und Lithiumchlorid in wässrig-alkoholischer Lösung gewinnen.

Für wertvolle Ratschläge im Verlauf der Untersuchung sind die Verfasser Herrn Privatdozent Dr. A. Schloede zu Dank verpflichtet. [A. 79.]

Streiflichter auf Kekulé's Bonner Zeit.

Von Geh. Hofrat, Prof. Dr. Dr.-Ing. E. H. Dr. rer. nat. E. H. AUGUST BERNTHSEN, Heidelberg.

(Eingeg. 29. August 1929.)

In festlicher Vereinigung versammeln sich in diesen Tagen auf Anregung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Bonn Jünger und Verehrer unseres unsterblichen Meisters August Kekulé zu seinem 100. Geburtstag, und der ungeheure Einfluß, den sein Werk auf die Entwicklung zumal der organischen Chemie ausgeübt hat, wird von berufener Seite gewürdigt werden. Da mag auch wohl die Mitteilung einiger anspruchlosen „Streiflichter auf Kekulé's Bonner Zeit“ seitens eines seiner ältesten Schüler, (1871—1879) — der unerwartet zu kommen verhindert ist —, einiges Interesse finden.

Das Jahr 1868, in dem Kekulé nach Bonn berufen wurde, um die chemische Professur und die Leitung des neu erbauten prächtigen chemischen Instituts in Poppelsdorf zu übernehmen, fiel in eine für Bonn glanzvolle Zeit: wurde doch gerade das 50jährige Jubiläum der Neubegründung der Universität unter glänzenden Festlichkeiten gefeiert, wie solches der Rheinländer besonders versteht, und zwar in Anwesenheit des ehrwürdigen Königs Wilhelm I., der Königin, des Kronprinzen und vieler anderer Fürsten und hoher Würdenträger. Die Universität zählte damals 101 Professoren und Dozenten sowie 950 Studenten. Ein Kranz berühmter Namen schmückte sie, unter denen von der philosophischen Fakultät nur Argelander, von Rath, Hanstein, Usener, von Juristen Stintzing, Schulte, Höffer, von Medizinern Veit, von Theologen Floss und Knoodt herausgegriffen seien.

In diesen Kranz hervorragendster Männer trat nun auch Kekulé ein, der, durch die Aufstellung seiner Theorien schon weltberühmt geworden, so der Universität weiteren Glanz zubrachte.

Die Pietät gebietet, auch einige Namen zu erwähnen, deren Träger in früheren Jahrzehnten für die Universität und die Stadt von besonderer Bedeutung waren.

Auf dem Bonner Friedhof ruhen z. B. die Historiker Dahlmann und Niebuhr, der Physiker Plücker, der Archäologe Welcker, andererseits August Wilhelm von Schlegel, Joh. Sulpiz Boisserée, Robert Schumann, dann Charlotte von Schiller mit ihrem Sohn Ernst. Der volkstümlichste Mann Bonns aber war unstreitig der 1860 im Alter von 90 Jahren gestorbene Historiker Ernst Moritz Arndt, der gleich nach Gründung der Universität 1819 an sie berufen worden. Auch er liegt auf dem Bonner Friedhof begraben.

Sein Denkmal steht auf dem „Alten Zoll“, jenem Lieblingssort der Bonner Bevölkerung, von dem man einen so prächtigen Ausblick auf Flur und Strom und Berg genießt. Nannte doch Alexander von Humboldt die Aussicht eine der schönsten der Erde, so wie Görres den Rhein als die hochschlagende Pulsader Deutschlands bezeichnet hat. Auch die Poppelsdorfer Allee, die Kekulé's Wirkungsstätte mit der Stadt verband, ist von eindrucksvoller Schönheit, und wir hören mit Interesse, daß ihr Schöpfer, Kurfürst Clemens, seinerzeit die einzelnen Bäume unter den besonderen Patenschutz von Herren und Damen seines Hofstaates gestellt hat.

Kekulé's Wesen kann ich nicht schöner schildern als mit den Worten Landolt's (1896, Berlin): „Welch ein Lehrer er war, wird allen in unauslöschlicher Erinnerung sein, welche jemals seinen Vorlesungen beige-wohnt haben. Mit unvergleichlicher Klarheit und oft von dem glücklichsten Humor durchwebt, wußte er das