

Bariumazid aus Hydrazin und Äthylnitrit.

31,5 g Bariumhydroxyd wurden mit 200 ccm einer 5%igen Hydrazinhydratlösung in einem Erlönmeyer-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 Fällen 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 Patentschutz 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

behandelte Thema spielend zu bewältigen und demselben neue, oft überraschende Seiten abzugewinnen. Der Zauber seiner Persönlichkeit wirkte auf alle, die mit ihm in Berührung kamen, es war die Genialität, die aus seinem ganzen Wesen hervorleuchtete und unwillkürlich zur Bewunderung zwang.“

Auch manche Damen der Bonner Universitätskreise, (zu denen meine Schwester zugezogen war), durften sich dieses Zaubers erfreuen, wenn er, wie es bisweilen geschah, entgegen der damaligen Indifferenz gegen höhere Frauenbildung, für sie eine Reihe von Vorlesungen veranstaltete. Einmal sprach er dabei über die bleichenden Eigenschaften des Chlors und schickte sich an, diese in der Weise zu zeigen, daß er — es war im Januar — einen Strauß von prächtigen, in seinem Treibhaus gezogenen Rosen in ein mit Chlordämpfen gefülltes Gefäß einführen wollte. Als aber, wie er erwartet, ein allgemeines „Ach, wie schade“ erscholl, nahm er hiervon lächelnd Abstand, trennte mit einem kleinen Schnitt den Bindfaden auf, und der Strauß zerfiel in lauter einzelne fertig hergerichtete kleinere und größere Sträuße, die er dann verbindlich an die Damen verteilte.

Liebenswert und humorvoll verstand er auch, seine amtlichen geselligen Verpflichtungen zu erfüllen. Lebhaft erinnere ich mich seines würdigen Auftretens als Gastgeber, wie er als Rektor der Universität eine Festlichkeit in Rolandseck veranstaltete und seine Gäste mit Extradampfer dort hinführte. Unter diesen Gästen befanden sich auch zwei Studenten besonderer Art: der damalige Prinz Wilhelm, später Kaiser Wilhelm II, den er durch Privatvorlesungen in das Wesen der Chemie einführte, und der kürzlich verstorbene letzte Großherzog (damals Prinz) Friedrich von Baden.

In gleich würdevoller Weise liebte er seine Amtspflichten als Dekan bei Promotionen zu erfüllen, die, wie damals noch üblich, mit allem akademischen Pomp vor zahlreicher Zuhörerschaft in der Aula erfolgten. Man hatte zunächst aufgestellte Thesen gegen drei offizielle Opponenten und dann gegen eventuelle Angriffe aus der Korona zu verteidigen, wozu letzteres mir bei meiner Promotion auch nicht erspart blieb. Ich stand dabei auf einem untern, der Dekan in voller Amtstracht auf einem darüber befindlichen Katheder. Dann lud Kekulé als Dekan den Doktoranden ein, zu ihm auf das obere Katheder hinaufzusteigen und brachte ihm unter Handschlag seine Glückwünsche dar. Dadurch, daß er auch noch die Persönlichkeit des jungen Doktors und seine Zukunftsaussichten öffentlich würdigte, gestaltete sich die Feierlichkeit zu einem unvergeßlichen Eindruck.

Ein anderes Bild: Bekanntlich wurde Kekulé im Jahre 1875 als Nachfolger Liebig's nach München be-

rufen, lehnte aber ab. Als er bei dem festlichen Fackelzug der Studentenschaft vom Balkon des chemischen Instituts zu dieser sprach, sagte er launig, er habe die Berufung u. a. deswegen abgelehnt, weil er kein „Hofmann“ sei. Diese Anspielung auf seinen hervorragenden chemischen Kollegen in Berlin, August Wilhelm von Hofmann, erregte verständnisvollen Jubel bei der Zuhörerschaft, die wußte, daß dieser durch seine glänzenden Vorträge und persönlichen Eigenschaften sowohl beim englischen wie beim deutschen Hof sich großer Beliebtheit erfreute.

Als Lehrer im Laboratorium ließ Kekulé seine Schüler möglichst selbständig arbeiten. Das ging so weit, daß er z. B. ablehnte, mir ein Thema für die Doktordissertation zu geben, ich solle selbst eins wählen. Er meinte, es sei jetzt fünfhundertmal bewiesen worden, daß „der Kekulé“ recht habe, und da habe es doch keinen Zweck, wenn ich dies zum 501. Male feststellen würde. Ich sei ja in der chemischen Literatur als Mitarbeiter von Städel's Jahresbericht schon etwas bewandert, und da müsse ich doch auch noch bestehende Lücken finden können. Als dann eins der unter Herzklopfen vorgeschlagenen Themata seine Billigung fand und zu ganz unerwarteten neuen Resultaten führte, wollte ich gern die Arbeit mit Schluß meines achten Semesters beenden und promovieren; denn es wurde eine Assistentenstelle frei, um die ich mich bewerben wollte. Hierfür aber war der Besitz des Dokortitels vorgeschrieben. Da kamen Kekulé's Weltgewandtheit und freundschaftliche Gesinnung prächtig zum Ausdruck. Er fand, die Arbeit, die noch schöne Ergebnisse verspreche, dürfe hier nicht abgebrochen, sondern müsse hübsch abgerundet werden. Aber er sei dennoch bereit, meine Anstellung als Assistent beim Kurator der Universität zu befürworten mit dem Bemerkung, er könne die Gewähr übernehmen, daß ich das Doktorexamen bestehen werde. Wie mächtig anspornend dieser Beweis des Vertrauens wirken mußte, kann man sich leicht vorstellen.

Mit der Wiedergabe solcher Erinnerungen möchte ich meine Streiflichter abschließen.

Freilich mußte ich noch mit Betrübniß erleben, daß später auf Kekulé's Frische und Lebensfreudigkeit ernstere Schatten fielen. Von dieser spätern Zeit vermag ich aber nichts Näheres zu berichten, da ich 1879 Bonn verließ, um mich auf seinen Rat in Heidelberg zu habilitieren. Hier hatte ich 1887 noch die Freude seines Besuches, bei dem er meinen Entschluß, in die Technik zu gehen, billigte. Unvergänglich bleibt sein Bild in meinem Herzen eingezeichnet. [A. 139.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Neuere Indikatoren.

Von Dr. R. FRESENIUS, Wiesbaden.

(Vortrag in der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker auf der Hauptversammlung in Breslau am 24. Mai 1929.)

(Eingeg. 4. Juni 1929.)

Nicht allzu viele Indikatoren gelangen in der täglichen Laboratoriumspraxis bei maßanalytischen Arbeiten dauernd zur Anwendung. Um so größer ist die Zahl der Indikatoren, die im Laufe der Jahre für die verschiedensten maßanalytischen Zwecke in Vorschlag gebracht worden sind.

Wenn ich, der Aufforderung unseres Herrn Vorsitzenden nachkommend, über neuere Indikatoren be-

richte, so muß ich mich damit begnügen, auf Grund des Studiums der Literatur über eine Reihe beachtenswerter Veröffentlichungen der letzten Jahre zu berichten. Bei der Fülle des Stoffes ist es im Rahmen dieses Vortrages nicht möglich, erschöpfend zu referieren.

Die Indikatorenkunde ist in dem letzten Jahrzehnt wesentlich gefördert worden. Ich erinnere an die Ar-