

165. Rudolf Ruer und Kurt Bode: Über das Kupferoxyd und das Atomgewicht des Kupfers.

[Entgegnung auf den Fünften Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.]
(Eingegangen am 20. März 1925.)

In dem Fünften Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission¹⁾ findet sich ein Referat über unsere unter obigem Titel in der „Zeitschrift für Anorganische und allgemeine Chemie“²⁾ veröffentlichte Arbeit, das mit den Worten schließt: „Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung kann nicht als entscheidend angesehen werden und stellt auch keinen Fortschritt gegenüber den bisherigen Bestimmungen dieses Verhältnisses dar, da nicht erwiesen wurde, daß tatsächlich wohldefiniertes CuO zur Wägung kam. Das Oxyd war zwar bei 700° gewichtskonstant, doch ist damit nicht gesagt, daß es tatsächlich frei von okkludierten Gasen und andererseits nicht schon partiell dissoziiert gewesen sei.“

Wir glauben beweisen zu können, daß diese Beurteilung in jeder Hinsicht unzutreffend ist. Das von uns zur Analyse gebrachte Kupferoxyd war tatsächlich reines Kupferoxyd, welches insbesondere weder partiell dissoziiert war, noch okkludierte Gase in analytisch nachweisbarer Menge enthielt. Da es uns als ersten gelungen ist, nachweislich chemisch reines Kupferoxyd darzustellen, so kann auch nicht bestritten werden, daß unsere Untersuchung gegenüber den bisherigen einen Fortschritt darstellt.

Den Nachweis, daß unser Kupferoxyd nicht schon partiell dissoziiert war, haben wir auf Grund des Gesetzes der konstanten Proportionen geführt. In den meisten Lehrbüchern der Chemie wird das Gesetz der konstanten Proportionen einfach in der Form ausgesprochen, daß die Stoffe nur in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen zu einer Verbindung zusammentreten. Eingehenderes darüber findet man in einigen Schriften von W. Ostwald: „Die Schule der Chemie“, „Leitlinien der Chemie“ und „Prinzipien der Chemie“. Wir entnehmen den „Prinzipien der Chemie“³⁾ folgende Fassung des Gesetzes der konstanten Proportionen: „Entsteht aus zwei reinen Stoffen A und B ein zusammengesetzter reiner Stoff AB, so ist das Verhältnis der Gewichte von A und B, welches zur Bildung von AB erforderlich ist, innerhalb des gemeinsamen Beständigkeitsgebietes der drei Stoffe unveränderlich.“

Weiterhin wird ausgeführt, daß dieses Gewichtsverhältnis von der Natur der beteiligten Stoffe abhängig ist, nicht aber abhängig vom Drucke, der Temperatur oder irgend welchen andern Umständen, unter denen die Stoffe sich umgewandelt haben.

Das Gesetz liefert daher ein experimentell verwertbares Mittel zur Entscheidung darüber, ob ein zusammengesetzter Stoff ein reiner Stoff ist oder nicht. Bleibt beispielsweise bei Änderung des Druckes oder der Temperatur oder beider die Zusammensetzung des zusammengesetzten Stoffes innerhalb eines gewissen, nicht unendlich kleinen Temperatur- oder Druckgebietes unverändert, so haben wir es mit einem reinen Stoffe, im entgegengesetzten

¹⁾ B. 58, Heft 1, I—XXVII, und zwar S. VI [1925].

²⁾ R. Ruer und K. Bode, Z. a. Ch. 137, 101 [1924].

³⁾ W. Ostwald, Prinzipien der Chemie. Eine Einleitung in alle chemischen Lehrbücher. Leipzig 1907, S. 350 und 380.

Falle mit einer Lösung oder einem Gemenge zu tun⁴⁾. Dies ist der Weg, der uns zur Darstellung eines Kupferoxydes führte, welches nachweislich den gesamten, seiner Oxydationsstufe entsprechenden Sauerstoff enthielt. Hierüber möge zunächst unter 1 und 2 berichtet werden.

1. Zuerst haben wir Kupferoxyd, welches durch Fällung des Nitrats mit Kaliumcarbonat hergestellt und in einem Porzellanschiffchen auf 750° erhitzt gewesen war, im Sauerstoff-Strome auf verschiedene, zwischen 750° und 1020° liegende Temperaturen erhitzt, im Sauerstoff-Strome langsam erkalten lassen und gewogen (Tabelle 1). Das Kupferoxyd nahm bei keiner dieser Temperaturen ein ganz konstantes Gewicht an, wenn auch die Ge-

Tabelle 1.

Temp. °	Dauer der Erhitzung in Stdn.	Gewicht in g	Gesamtverlust in mg
750	6	5.37854	—
750	6	5.37843	0.11
750	6	5.37838	0.16
750	6	5.37831	0.23
800	24	5.37800	0.54
800	6	5.37796	0.58
850	24	5.37775	0.79
850	6	5.37771	0.83
920	140	5.37698	1.56
920	24	5.37688	1.66
1020	6	5.37552	3.02
1020	8	5.37369	4.85
920	6	5.37532	3.22
920	6	5.37554	3.00
920	24	5.37559	2.95
970	16	5.37523	3.31
970	24	5.37511	3.43
970	24	5.37486	3.68
920	24	5.37527	3.27
[1020	1	5.37232	6.22]

wichtsabnahme bei wiederholter Glühung bei der gleichen Temperatur immer geringer und schließlich fast unmerklich wurde. Erhöhte man aber dann die Glühtemperatur um 50° oder 100°, so brachte die erste Glühung wieder eine größere Gewichtsabnahme hervor. Die Gewichtsabnahme zwischen 750° und 1020° betrug im ganzen 0.09%. Als darauf mit der Glühtemperatur wieder auf 920° zurückgegangen wurde, fand eine Gewichtszunahme statt, jedoch wurde das beim erstmaligen Glühen bei dieser Temperatur gefundene Gewicht nicht wieder erreicht. Das Glühen bei 970° brachte wieder einen Gewichtsverlust, bei 920° eine Gewichtszunahme.

Der Versuch lehrt, daß ein Teil des Gases, welches beim Erhitzen des Kupferoxyds auf etwa 1000° im Sauerstoff-Strome entweicht, bei niedriger Temperatur im Sauerstoff-Strome wieder aufgenommen wird. Dieser Teil

⁴⁾ Voraussetzung hierfür ist, daß keine indifferenten Stoffe zugegen sind. Betreffs der Art und Weise, wie wir das Kupferoxyd bei der Darstellung und späteren Behandlung vor Verunreinigung schützten, sei auf die Originalarbeit verwiesen.

kann daher nur aus Sauerstoff bestehen. Es war daher zu erwarten, daß der Glühverlust, den das Kupferoxyd im Sauerstoff-Strome bei 1000° erleidet, um so größer ist, je schneller es wieder abgekühlt wird, da, falls eine Rückoxydation stattfinden kann, diese um so schneller verlaufen wird, je höher die Temperatur ist. Wir prüften dies in der Weise, daß das Kupferoxyd 1 Stde. bei 1020° gehalten und dann das Schiffchen schnell in den vorderen, kalten Teil des Rohres übergeführt wurde. Das Resultat entsprach der Erwartung, es findet sich in der letzten Zeile der Tabelle 1 angegeben, die in eckige Klammern eingeschlossen ist, um anzudeuten, daß das Ergebnis dieser Glühung mit den Ergebnissen der vorhergehenden Glühungen, bei denen die Abkühlung langsam im Ofen erfolgte, nicht vergleichbar ist.

Das durch Fällung des Nitrats mit Kaliumcarbonat erhaltene Kupferoxyd kann also nicht ohne weiteres zur Bestimmung des Atomgewichtes des Kupfers benutzt werden. Es nimmt beim Glühen bei keiner der zwischen 750° und 1020° liegenden Temperaturen ein völlig konstantes Gewicht an und gibt dabei außer Fremdgasen auch Sauerstoff ab, der zum Teil wenigstens chemisch gebunden gewesen sein kann. Man kann zwar ein solches Kupferoxyd bei einer zwischen 750° und 900° liegenden Temperatur in Sauerstoff so lange glühen, bis weiteres Glühen keine in Betracht kommende Gewichtsabnahme mehr hervorbringt, aber es kann dann immer noch okkludierte Gase enthalten oder auch schon chemisch gebundenen Sauerstoff verloren haben. Hätten wir ein solches Kupferoxyd zur Analyse verwendet, so wären die Ausstellungen der Atomgewichts-Kommission durchaus berechtigt gewesen.

2. Nunmehr untersuchten wir das Verhalten eines Kupferoxyds, welches weitgehend von fremden Gasen befreit war. Nach Richards⁵⁾ gibt das

Tabelle 2.

Temp. °	Dauer der Erhitzung in Stdn.	Gewicht in g	Gesamtverlust in mg
730	22	7.48716	—
730	22	7.48716	0.00
830	12	7.48697	0.19
930	5	7.48677	0.39
1010	1	7.48630	0.86
930	7	7.48667	0.49
930	13	7.48670	0.46
830	6	7.48681	0.35
830	13	7.48689	0.27
780	21	7.48697	0.19
780	24	7.48696	0.20
730	15	7.48703	0.13
730	22	7.48707	0.09
730	21	7.48708	0.08
630	22	7.48713	0.03
430	21	7.48711	0.05
25	22	7.48717	0.01
730	5	7.48710	0.06
780	14	7.48708	0.08

⁵⁾ T. W. Richards, Am. 20, 701 [1898].

Kupferoxyd schon bei kurzem Erhitzen auf etwas über 850° mehr als $\frac{9}{10}$ der eingeschlossenen Gase ab. Um eine möglichst vollständige Entgasung zu erzielen, erhitzen wir das Oxyd 8-mal je $\frac{1}{2}$ Stde. auf etwa 1050° im Sauerstoff-Strome, gingen nach jeder Glühung langsam auf 700° zurück und hielten es bei dieser Temperatur einige Stunden, damit das Kupferoxyd den verlorenen Sauerstoff möglichst vollständig wieder aufnahm. Das so vorbereitete Kupferoxyd erhitzen wir, wie in Tabelle 2 angegeben, im Sauerstoff-Strome auf verschiedene Temperaturen und ließen es durch Überführen in den vorderen, kalten Teil des Rohres möglichst schnell erkalten. Die in Tabelle 2

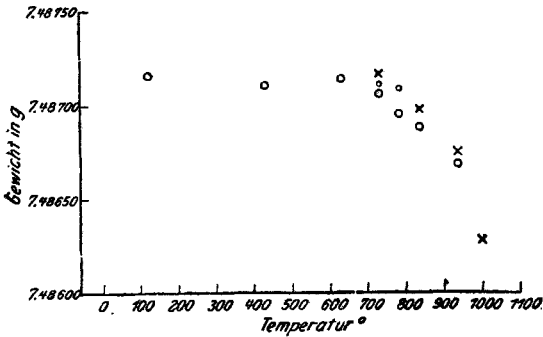


Fig. 1.

zusammengestellten Versuchsergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die dem ersten Temperaturanstieg entsprechenden Werte sind durch Kreuze, die bei absteigender Temperatur erhaltenen Werte durch Kreise und die beim zweiten Temperaturanstieg erhaltenen Werte durch Punkte gekennzeichnet. Man erkennt zunächst, daß die Gewichte, welche beim ersten

Temperaturanstieg erhalten wurden, nur wenig, im Durchschnitt etwa $0.08 \text{ mg} = 0.001\%$ größer sind als die zweiten bei absteigender Temperatur erhaltenen Werte. Der Gewichtsverlust, den das in der angegebenen Weise von Gasen befreite Kupferoxyd bei höherer Temperatur erleidet, wird also bei niedriger Temperatur so gut wie vollständig wieder rückgängig gemacht.

Weiterhin läßt Fig. 1 ohne weiteres erkennen, daß das Gewicht des Kupferoxyds in Sauerstoff von Atmosphärendruck von gewöhnlicher Temperatur bis etwa 800° konstant ist und von da ab mit steigender Temperatur um ein geringes abnimmt. Mit anderen Worten: Die Zusammensetzung des mit Sauerstoff von 1 Atm. in Berührung befindlichen Kupferoxyds ist nur bis 800° von der Temperatur unabhängig. Oberhalb dieser Temperatur bilden sich schon Spuren einer niederen Oxydationsstufe, welche in dem Kupferoxyd gelöst bleiben müssen, da sonst die Sauerstoff-Abgabe bei konstanter Temperatur bis zur vollständigen Umwandlung in diese niedrigere Oxydationsstufe vor sich gehen müßte.

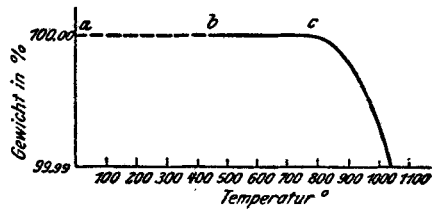


Fig. 2.

Fig. 2 stellt das Gewicht des Kupferoxyds in Gewichtsprozenten in Abhängigkeit von der Temperatur schematisch dar. Man sieht, daß die Zusammensetzung des Kupferoxyds in Sauerstoff von 1 Atm. von $a = 25^{\circ}$ bis $c = 780^{\circ}$ von der Temperatur unabhängig ist, d. h. daß innerhalb dieses Temperaturbereiches das Gesetz der konstanten Proportionen erfüllt ist.

Unterhalb 780° ist das Kupferoxyd also ein reiner Stoff, erst oberhalb dieser Temperatur beginnt die Abgabe von Sauerstoff und führt den bisher einheitlichen Stoff in eine feste Lösung (von Cu_2O in CuO) über.

Das horizontale Stück abc ist von $a = 25^{\circ}$ bis $b = 430^{\circ}$ gestrichelt gezeichnet. Dadurch soll angedeutet werden, daß durch unsere Versuche nicht erwiesen ist, daß es sich in diesem Temperaturbereiche um wahre Gleichgewichte handelt, da bei niederen Temperaturen trockener Sauerstoff auf Kupfer und Kupferoxydul nur sehr langsam einwirkt und es sich hier also um falsche Gleichgewichte handeln kann. Von 400° an geht aber die Oxydation von Kupfer und Kupferoxydul in Sauerstoff von 1 Atm., wie wir uns überzeugten, mit ausreichender Geschwindigkeit vor sich, so daß man es von dieser Temperatur an mit wahren Gleichgewichten zu tun hat. Der Temperaturbereich von 350° ($430^{\circ} - 780^{\circ}$), in dem das Kupferoxyd trotz hinreichender Reaktionsgeschwindigkeit in Sauerstoff von 1 Atm. seine Zusammensetzung, wie wir zeigten, nicht ändert und sich daher wie ein einheitlicher Stoff verhält, dürfte auch den strengsten Anforderungen genügen. (Die Gewichtskonstanz des geglühten Kupferoxyds bei 25° zeigt, daß geglühtes Kupferoxyd bei dieser Temperatur keinen Sauerstoff durch Absorption wieder aufnimmt.) Wir erkennen daher auf Grund des Gesetzes der konstanten Proportionen, daß Kupferoxyd, welches bei 700° bis zur Gewichtskonstanz in Sauerstoff von 1 Atm. geglüht worden ist, den gesamten, seiner Oxydationsstufe entsprechenden Sauerstoff enthält, oder, um die Ausdrucksweise der Atomgewichts-Kommission zu benutzen, daß es nicht partiell dissoziiert sein kann, und haben damit mit Sicherheit nachgewiesen, daß die gegenteilige Behauptung der Atomgewichts-Kommission unzutreffend ist.

3. Das unter 2. mitgeteilte Resultat liefert uns ein Mittel, die bei einer einzelnen Glühung vom Kupferoxyd abgegebene Menge fremder Gase dem Gewichte nach zu bestimmen. Man kann zu diesem Zwecke nicht einfach eine gewogene Menge Kupferoxyd auf eine genügend hohe Temperatur erhitzen und nach dem Erkalten wieder wägen, da das Kupferoxyd, wie wir gesehen haben, sogar im Sauerstoff-Strome bei Temperaturen über 800° chemisch gebundenen Sauerstoff abgibt und diesen bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit nicht vollständig wieder aufnimmt. Man muß vielmehr nach erfolgter Erhitzung dem Kupferoxyd bei einer unterhalb 800° liegenden Temperatur Gelegenheit geben, den verlorenen, chemisch gebundenen Sauerstoff wieder vollständig aufzunehmen. Zum Zwecke der Entgasung erhitzen wir das Kupferoxyd auf 1000° und suchten die Wirkung des Glühens dadurch zu steigern, daß wir anstatt im Sauerstoff-Strome im Luft-Strome erhitzen. Wir gingen nämlich von der Ansicht aus, daß der bei der Dissoziation des Kupferoxyds entweichende Sauerstoff gewissermaßen eine spülende Wirkung auf die Fremdgase ausübt und erniedrigten so die Temperatur, bei der dieses stattfand.

Das zu den Versuchen verwendete Kupferoxyd befand sich in einem Porzellanschiffchen und war vor der Wägung 5 Stdn. im Sauerstoff-Strome auf 700° erhitzt gewesen. Es wurde im Sauerstoff-Strome auf 1000° erhitzt und der Sauerstoff durch Luft, welche durch Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure gereinigt war, verdrängt. Nach 2 Stdn. wurde die Luft wieder durch Sauerstoff ersetzt und die Temperatur noch 1 Stde. bei 1000° gehalten, bevor man langsam auf 700° zurückging, bei welcher Temperatur das Oxyd

noch 3 Stdn. verweilte. Es wurde nach dem Erkalten gewogen und darauf 10 Stdn. im Sauerstoff-Strome nochmals bei 700° geglüht, wobei das Gewicht nur 0.01—0.02 mg zunahm. Die vorstehend beschriebene Behandlung des Oxyds möge kurz als Glühung bezeichnet werden. Sie wurde im ganzen 9-mal ausgeführt. Die Ergebnisse derselben sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Zahl der Glühungen	Gewicht in g	Differenz in mg
0	6.53721	
1	6.53595	1.26
2	6.53515	0.80
3	6.53505	0.10
4	6.53494	0.11
5	6.53486	0.08
6	6.53481	0.05
7	6.53476	0.05
8	6.53472	0.04
9	6.53467	0.05

Man erkennt, daß nur die beiden ersten Glühungen einen verhältnismäßig großen Gewichtsverlust mit sich bringen, nämlich die erste 1.26 mg = 0.019%, die zweite 0.8 mg = 0.012%. Der Glühverlust nimmt dann rasch ab und wird von der sechsten Glühung an konstant 0.05 mg = 0.0008%.

Trägt man die Glühverluste in Gewichtsprozenten in Abhängigkeit von der Anzahl der Glühungen in ein Koordinatensystem ein (Fig. 3), so erkennt man, daß der Glühverlust von der vierten oder fünften Glühung ab Null sein würde, wenn nicht ein anderer, konstanter Glühverlust daneben herginge. Nur der mit der Anzahl der Glühungen abnehmende Glühverlust kann durch die Austreibung von Fremdgasen verursacht werden, der konstante Glühverlust von 0.0008% pro Glühung muß eine andere Ursache haben und ist wahrscheinlich auf eine geringe Verflüchtigung des Kupferoxydes zurückzuführen, die auch schon von Mack, Osterhof und Kraner⁹⁾ beobachtet

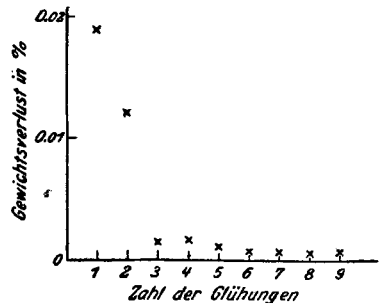


Fig. 3.

worden ist, und die sich bei unsern Versuchen durch einen geringen dunkelgefärbten Beschlag in dem Quarzrohre, in dem die Glühungen ausgeführt wurden, anzeigte. Der Versuch zeigt also, daß in Kupferoxyd, welches in der oben beschriebenen Weise 5-mal je 2 Stdn. bei 1000° in Luft geglüht wurde, keine analytisch nachweisbaren Mengen von Fremdgasen mehr enthalten sein können. Da wir das Kupferoxyd vorsichtshalber vor der Verwendung 8-mal bei 1000° in der oben beschriebenen Weise glühten, so ist nach Obigem im Gegensatz zur Atomgewichts-Kommission der Nachweis erbracht, daß Anwesenheit von okkludierten Gasen in wägbarer Menge ausgeschlossen war.

⁹⁾ E. Mack, G. H. Osterhof und H. M. Kraner, Am. Soc. 45, 617 [1923].

4. Obwohl die Atomgewichts-Kommission weitere Einwendungen gegen unsere Versuche nicht erhoben hat, so möge doch der Vollständigkeit halber bemerkt werden, daß das aus Kupferoxyd bei genügend hoher Temperatur reduzierte Kupfer praktisch frei von Wasserstoff ist. In dieser Hinsicht sei auf die Arbeit von Richards⁷⁾, sowie auf die Untersuchung von Sieverts⁸⁾ hingewiesen, welcher angibt, daß 100 g Kupfer bei 724° 0.048 mg Wasserstoff und bei niedrigerer Temperatur noch weniger zu lösen vermögen.

5. Die Atomgewichts-Kommission hat aus unseren Versuchen das Verhältnis Cu:CuO berechnet. In der von ihr mitgeteilten Tabelle finden sich einige Fehler. Der erste Fehler ist allerdings auf einen Druckfehler in unserer Arbeit zurückzuführen, es muß nämlich unter Nr. 1 heißen 4.84408 statt 4.84480. Bei genauer Durchsicht erkennt man indessen, daß die Versuche 1, 7 und 8, da sie das gleiche Atomgewicht ergeben, auch das gleiche Verhältnis Cu:CuO ergeben müssen, ganz abgesehen davon, daß Nr. 1 auf der vorhergehenden Seite als Beispiel ausführlich ohne Druckfehler mitgeteilt ist. Worauf die fehlerhafte Angabe des Verhältnisses Cu:CuO unter Nr. 3 zurückzuführen ist, haben wir nicht ermitteln können und ebensowenig, wie der Mittelwert errechnet worden ist. Ohne diesen Fragen weiter nachzugehen, begnügen wir uns damit, in Tabelle 4 die richtigen Werte mitzuteilen.

Tabelle 4.

Nr.	CuO im Vak.	Cu im Vak.	Cu:CuO	At.-Gew.
1	4.84408	3.86981	0.798874	63.552
2	3.28113	2.62113	0.798850	63.543
3	4.67558	3.73506	0.798844	63.540
4	2.57201	2.05458	0.798823	63.532
5	4.40776	3.52126	0.798878	63.553
6	3.07802	2.45887	0.798848	63.542
7	4.92491	3.93438	0.798874	63.552
8	6.17514	4.93316	0.798874	63.552
			0.798858	63.546

Zum Schlusse sei der Gang einer Atomgewichtsbestimmung zusammenfassend kurz beschrieben. Das unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln dargestellte Kupferoxyd wurde durch 8-malige Glühung in Luft bei 1000° (siehe oben) von Fremdgasen befreit und dann bei 700° im Sauerstoff-Strome bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Ein so vorbereitetes Kupferoxyd ist, wie wir gezeigt haben, ein wohldefinierter reiner Stoff, frei von okkludierten Gasen und nicht partiell dissoziiert. Es wurde sodann im Wasserstoff-Strome durch Erwärmen reduziert und das entstandene Kupfer im Wasserstoff-Strome bei 750° bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Das so erhaltene Kupfer ist, wie schon aus früheren Arbeiten hervorgeht, gleichfalls ein wohldefinierter reiner Stoff und enthält insbesondere keine in Betracht kommende Mengen von Wasserstoff.

Die theoretischen Grundlagen der von uns ausgeführten Bestimmung sind völlig einwandfrei, da sowohl das Ausgangsmaterial wie das Endprodukt wohldefinierte reine Substanzen sind, und die praktische Durchführung,

⁷⁾ T. W. Richards, Z. a. Ch. 1, 208 [1892].

⁸⁾ A. Sieverts, Ph. Ch. 77, 591 [1911].

welche nur Glühungen und Wägungen erfordert, ist denkbar einfach und bei dem heutigen Stande der Experimentiertechnik fehlerfrei zu bewerkstelligen. Daher wird man dem von uns erhaltenen Resultate

$$\text{Cu} = 63.546$$

im Gegensatz zu dem Urteile der Atomgewichts-Kommission einen hohen Grad von Zuverlässigkeit beimessen müssen.

Aachen, Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

166. Alfred Bertho: Über eine allgemeine Bildungsweise von 4-Alkyl-1-phenyl-1.2.3-triazolen.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Heidelberg.]
(Eingegangen am 20. März 1925.)

Mit der Zunahme von Druck und Temperatur wächst bei starren Aziden die Neigung, unter Bildung eines starren Restes $\text{RN}<$ ein Molekül Stickstoff abzuspalten. Bei entgegengesetzten Bedingungen, bei mäßiger Temperatur und event. vermindertem Druck, wobei hier wie dort auch das Lösungsmittel eine maßgebende Rolle spielt, gelingt es jedoch häufig, die Azidogruppe ohne Stickstoff-Abspaltung zur Aufrollung zu bewegen, wodurch sie sich geeignet erweist, mit Körpern, die eine doppelte oder dreifache Kohlenstoffbindung oder eine mit Natrium aktivierte Methylengruppe bzw. Methingruppe besitzen, unter Bildung der bevorzugten Fünfringe — in diesem Falle von Triazolen und Triazol-Derivaten — in Reaktion zu treten. Dies zeigten Dimroth¹⁾ und Wolff²⁾ durch ihre Arbeiten mit Diazobenzolimid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, das den Prototyp aller starren Azide darstellt. Ersterer konnte außerdem mit Stickstoffwasserstoffsäure zu Triazol-Körpern gelangen. Ähnliche Untersuchungen, die sich auf die verschiedensten starren Azide erstrecken, sind seit einiger Zeit im hiesigen Institut durchgeführt worden.

In der Absicht, zu untersuchen, ob aufgerollte Azidogruppen irgendwie gegenseitig in Reaktion treten können, habe ich das oben erwähnte Phenylazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, das mir wegen seiner einfachen stabilen chemischen Konstitution und seiner sehr geringen Verseifbarkeit dazu am geeignetsten erschien, mit einer alkohol. Lösung von Natriumalkoholat, das bekanntlich häufig zu Kondensationen und Ringschlüssen benützt wird, zuerst im Vakuum, und als der Versuch ergebnislos verlief, bei gewöhnlichem Druck zum Sieden erhitzt. Hierbei entweicht jedoch — aber nicht im Sinne der beabsichtigten Reaktion — langsam Stickstoff, der gemessen wurde. Nach etwa 115-stdg. Erhitzen, wobei die Temperatur der siedenden Lösung 94° und das molare Verhältnis von Azid zu Alkoholat gleich 1:3 war, hatte die Stickstoff-Entwicklung aufgehört. Das Reaktionsgemisch enthält in der Hauptsache Anilin und eine im Vakuum destillierbare schwache Base vom Schmp. 56° , in geringer Menge einen Körper, der, mehrere Male aus Nitrobenzol umkrystallisiert, schließlich in kleinen, schwach rötlichweißen Prismen vom Schmp. 272° erhalten wurde. Außerdem wurde im Reaktionsgemisch etwas

¹⁾ Dimroth, B. 35, 1029, 4041 [1902], 48, 2219 [1910]; C. 1910, II 675.

²⁾ Wolff, A. 394, 68, 399, 274; 287; C. 1918, I 247, II 1681.