

ausbeute durch hydrierende Crackung zu vermehren und die Menge des als Abfallprodukt zu betrachtenden Schweröls einzuschränken, indem man auch dieses möglichst vollständig in Benzin umwandelte, auf seiten der I. G. die Möglichkeit, durch die Hydrierung der Mineralöle die für die Kohlehydrierung aufgewandten Kapitalien angemessen zu verzinsen. Natürlich beschränkt sich die Anwendung der Hydrierverfahren nicht auf die Raffinerien der Standard Oil Company, sie sollen vielmehr, wie der Vertrag vorsieht, lizenziell der gesamten Erdölindustrie zugute kommen.

Die neue große Interessengemeinschaft der Standard I. G. Company hat, wie in einem Rundschreiben mitgeteilt wird, die folgenden Ziele:

1. die Umwandlung von Kohle und anderen kohlehaltigen Stoffen in Öle,
2. die Umwandlung von schwerem, natürlichem oder synthetischem Öl in Leichtöl,
3. die Umwandlung von Rohölzwischenprodukten oder Fertigprodukten in ähnliche mit veränderten, chemisch charakteristischen Eigenschaften.

Punkt 1 und 2 sind in den vorangehenden Ausführungen behandelt worden. Punkt 3 besagt, daß auf den beim Cracken und Hydrieren gewonnenen Produkten und Zwischenprodukten eine synthetische Industrie aufgebaut werden soll, für die bereits manche Grundlagen gegeben sind. So ist z. B. eine partielle Dehydrierung der entstandenen paraffinischen Kohlenwasserstoffe möglich, die gestattet, die Antiklopfeigenschaften der Treibstoffe zu verbessern, da bekanntlich die ungesättigten Kohlenwasserstoffreihen weniger zum Klopfen im Motor neigen als die gesättigten. Die Crackgase, soweit sie aus Olefinen bestehen, werden bereits großtechnisch weitgehend in Alkohole (Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol und Glykol)

überführt. Weitere Möglichkeiten bietet die Chlorierung und die Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe<sup>5)</sup>. Es ergeben sich daher auch hier zahlreiche neue Gesichtspunkte für den Fortschritt der organischen Technik.

Drei Anlagen mit einer täglichen Produktion von je 5000 barrels (etwa 6000 dz) kommen in diesem und im Laufe der nächsten Monate in Bayway, N. J., Baytown, Texas, und Baton Rouge, Louisiana, in Betrieb. Dieser Umstand zeigt deutlicher als Worte, daß die gemeinsamen Arbeiten, die von den Technikern beider Gesellschaften seit 1927 in der Versuchsanlage der Standard Oil Company of Louisiana zu Baton Rouge unternommen wurden, ein gutes Ergebnis für den Großbetrieb versprechen. Eine gewaltige Kapitalmacht steht hinter dem neuen Unternehmen. Zu den 1,1 Milliarden RM. der I. G. Farbenindustrie treten etwa ebensoviel Milliarden Dollar der vier größten Standard Oil Companien<sup>6)</sup> (New Jersey, California, Indiana and New York).

Volkswirtschaftlich dürfte die Feststellung interessieren, daß die Kohleverflüssigung davon ausging, Deutschland durch Verwendung der eigenen Kohle unabhängig von den Treibmitteln des Auslands zu machen. Das ist zurzeit, wo bei einem Bedarf von 1 200 000 t noch mehr als 800 000 t an fremden Mineralölen importiert werden, noch bei weitem nicht der Fall. Dagegen wird jetzt durch die Arbeit deutscher Techniker das Ziel erreicht, die Erdölvorräte der Welt konservieren zu helfen und durch Export deutschen Gewerbefleißes in Gestalt der I. G.-Verfahren der deutschen Wirtschaft sicher einen erheblichen Teil der Summen einzubringen, die sie vorläufig noch für die importierten Mineralöle an das Ausland abgeben muß. [A. 1.]

<sup>5)</sup> Vgl. meinen Fortschrittsbericht, Ztschr. angew. Chem. 42, 518 [1929].

<sup>6)</sup> Petroleum-Vademecum 1929, III, 13.

## Über Verunreinigungen und einige Eigenschaften des technischen Knallquecksilbers.

Von LOTHAR WÖHLER und A. BERTHMANN.

Chemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. am 28. September 1929)

### 1. Verunreinigungen und Farbe des technischen Knallquecksilbers.

Der komplizierte Prozeß der Knallquecksilberbildung aus Alkohol und Salpetersäure (1,4) führt in dem bekannten stürmischen Verlauf nach Versuchen des einen von uns<sup>1)</sup> über Aldehyd und Nitrosoaldehyd, und nach Wieland<sup>2)</sup> weiter über Nitrosoessigsäure und Methylnitrolsäure zum technischen Knallquecksilber, das aber stets 1–2% an Verunreinigungen aufweist<sup>3)</sup>. Es hat stets eine braune bis graue Färbung, grau, wenn die Reaktion träge verläuft, infolge Bildung metallischen Quecksilbers, wie unter dem Mikroskop deutlich erkennbar wird, wenn man es in Brombenzol oder Canadabalsam einbettet, weil die Kristalle dann durchsichtiger werden im Substrat mit hohem Brechungsexponenten. Auch beim Auflösen des grauen Knallquecksilbers in Thiosulfat bleiben außer den feinen schwarzen Flocken, die auch aus braunem Knallquecksilber hierbei entstehen, metallische Quecksilberkügelchen unlöslich zurück. Bei heftigem Verlauf des Prozesses aber ist das Pro-

dukt braun. Beim Lagern, auch im Dunkeln, ändert es die Farbe, besonders an der Oberfläche, nach Grau, und beim Lösen in Ammoniak entsteht als Rückstand wie beim technischen Produkt graues Metall, das sich aber nicht beim frisch umkristallisierten zeigt. Vermutlich entsteht auch im Licht durch Reduktion<sup>4)</sup> wie aus Mercuroazid Metall<sup>5a)</sup>, das sich aus dem technischen braunen Produkt erst beim Lösen in  $\text{NH}_3$  aus primärem Oxydulsalz sekundär bildet. Nur bei Zusatz von geringen Mengen Kupfer und Salzsäure im Knallquecksilber-Prozeß sieht das Produkt weiß aus. Glänzend weiß erhält man auch das Produkt aus Paraldehyd<sup>5)</sup> und, wie wir fanden, auch bei Zusatz von Nitrit<sup>6)</sup> oder beim vorherigen Erwärmen des Alkohols und der Quecksilberlösung auf etwa 60° oder bei Anwendung stärkerer Salpetersäure, ohne daß aber diese sämtlichen weißen oder doch hellen Produkte des Knallquecksilberprozesses reiner wären als das normale braune, nämlich 98–99%.

Abwegig ist es zweifellos, die braune Farbe auf andere Lichtbrechung und Reflexion gegenüber derjenigen an den weißen, weil kleineren Kri-

<sup>1)</sup> Wöhler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 1345 [1905].

<sup>2)</sup> Die Knallsäure, in Ahrens-Herz' Sammlung, Bd. 14, Heft 11/12; s. dazu Wöhler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 755 [1910].

<sup>3)</sup> Die erprobte Vorschrift von L. Wöhler siehe in der Dissertation des einen von uns (B.), Darmstadt 1929, S. 10.

<sup>4)</sup> Siehe dazu Förg, Art- u. Geniewesen 47, 518 [1916].

<sup>5a)</sup> Wöhler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2050 [1913].

<sup>5)</sup> L. Wöhler u. Theodorovits, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 1344 [1905].

<sup>6)</sup> Dissertation Berthmann, Darmstadt 1929, S. 13.

stallen zurückzuführen<sup>7)</sup>, wie sie nach L. Wöhler aus Aldehyd oder mit Kupferchlorür entstehen, weil der Unterschied in der Kristallgröße dieser Produkte überhaupt nicht belangreich ist, die aus der Lösung in Ammoniak zu erhaltenden weißen Kristalle aber umgekehrt ungleich größer sind als die braunen des technischen Produktes, wenn es an sich auch richtig ist, daß durch Korngrößenunterschiede große Farbverschiedenheiten bewirkt werden können<sup>8)</sup>.

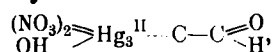
Zutreffend aber ist die weitverbreitete<sup>9)</sup> Ansicht, daß die braune Färbung von harzartigen Polymerisationsprodukten ähnlich der Azulinsäure herrührt. Ist doch einerseits solche verharzungsähnliche Braun- bis Schwarzfärbung bei der ähnlichen Blausäure bekannt als Folge einer Polymerisation, die zuweilen sogar explosiv vor sich geht, andererseits aber sind Aldehyd und Nitrosoaldehyd als Zwischenprodukt in dem Knallquecksilberprozeß nachgewiesen, die zur Verharzung leicht Anlaß geben können, und schließlich verhält sich der kleine dunkelbraune flockige Rückstand beim Lösen des braunen technischen Knallquecksilbers in Ammoniak u. a. völlig demgemäß. Tatsächlich färbt sich auch eine Lösung von 5 g Mercurinitrat in 25 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1,4) beim Erhitzen mit 20 cm<sup>3</sup> Acetaldehyd auf 70–80° braun, und nach einiger Zeit setzt sich an der Gefäßwandung ein brauner harziger Stoff ab.

Allerdings enthält der Rückstand des technischen Knallquecksilbers beim Lösen in Kaliumcyanid oder Ammoniaklösung daneben auch Spuren von metallischem Quecksilber, das nach Solonina<sup>10)</sup> aus Mercurverbindungen durch einen Zerfall in die beiden Seitenstufen entsteht. Tatsächlich konnten wir bei der Knallquecksilberdarstellung aus Paraldehyd — statt aus Alkohol —, bevor die stürmische NO<sub>2</sub>-Entwicklung einsetzt, einen starken Niederschlag von farblosen Blättchen abfiltrieren, der sich als basisches Mercuronitrat erwies von der Zusammensetzung Hg<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH. Dieses Salz verschwindet erst allmählich. Bei der Herstellung aus Alkohol ist eine grauweiße Trübung anfangs zu sehen, die vielleicht Ähnliches enthält. Jedenfalls enthält graues Knallquecksilber stets Spuren Salpetersäure, die mit Nitron und colorimetrisch<sup>11)</sup> mit Brucin zu bestimmen ist, und Mercurosalze. Auf die letzteren wurde aus der Menge grauen Niederschlags geschlossen, der bei der Lösung von 5 g technischen Knallquecksilbers in Kaliumcyanid oder Ammoniak auf dem Filter verbleibt und zu 98% (nach Solonina) Metall ist als Spaltungsprodukt der Mercurverbindungen in die Seitenstufen durch Alkalien.

	Prod. I	II	III
Hg(CNO) <sub>2</sub> . . .	98,6	98,7	98,9
Hg . . . . .	0,176	0,104	0,160
NO <sub>3</sub> . . . . .	0,037	0,050	0,063

Das bei I gefundene Ergebnis entspricht im Verhältnis von Hg:NO<sub>3</sub> sogar völlig dem obigen basischen Hg<sup>I</sup>-Nitrat.

Auch das Cowpersche Salz könnte sich als Nebenprodukt bilden von der Zusammensetzung einer Verbindung von Aldehyd mit basischem Mercurinitrat



das im Knallquecksilberprozeß entsteht, wenn man aus

<sup>7)</sup> Kast, Spreng- und Zündstoffe, Brschw. 1921, 418.

<sup>8)</sup> L. Wöhler, Ztschr. angew. Chem. 21, 481; 39, 13.

<sup>9)</sup> Philip, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7, 160 [1912]. Langhans, ebenda 15, 7 [1920]. L. Wöhler in Herzogs organ.-chem. Technologie 1912, 524.

<sup>10)</sup> Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5, 44 [1910].

<sup>11)</sup> Noll, Ztschr. angew. Chem. 14, 1318 [1901].

der Lösung von Quecksilber in Salpetersäure (1,4) zuvor die Stickoxyde durch einen Luftstrom entfernt. Die Analyse ergab uns 76,6 und 76,4% Hg in dem Salze statt der nach obiger Formel berechneten 76,75%. Es löst sich ebenfalls in Kaliumcyanid und Thiosulfat, in letzterem unter Bildung von Aldehyd und sehr wenig schwarzem HgS. Beim Lösen von technischem Knallquecksilber in Thiosulfat konnten wir allerdings Aldehyd mit alkalischem Silbernitrat nicht nachweisen, vielleicht daß die Menge zu gering ist. Durch Zusatz von Cowperschem Salz und ebenso von basischem Nitrat wird übrigens die Titration mit Thiosulfat und Kaliumjodid nach Philip nicht beeinflusst, wie man sonst vielleicht den analytischen Minderbefund von 1–2% im technischen Knallquecksilber deuten könnte.

Kristallwasser enthält das Knallquecksilber entgegen alten Vermutungen nicht, wie wir<sup>12)</sup> feststellten, und wie von Kast und Selle<sup>13)</sup> unabhängig davon und gleichzeitig mitgeteilt wurde. Über ihre Beobachtungen hinaus konnten wir nicht nur durch direkte analytische Bestimmung der Knallsäure und des Quecksilbers nachweisen, daß das aus Wasser umkristallisierte Knallquecksilber sehr rein ist und kein Wasser enthält, sondern auch die völlige Übereinstimmung der Kristallformen dieses aus Wasser kristallisierten und des im technischen Prozeß gewonnenen Produkts. Kühlt man nämlich von der Lösungstemperatur 65° sehr langsam ab, so erhält man sehr dünne Blättchen, die unter dem Mikroskop regelmäßige Streifung zeigen, so daß sie wohl eine andere nadelige Kristallform vortäuschen konnten (Abb. 1). An den Kristallwinkeln (69–70°) und der Richtung der Auslöschung parallel den beiden Diagonalen erkennt man aber, daß es nur eine andere Wachstumsform der gewöhnlichen monoklinen Kristalle ist (Abb. 2). Beim raschen Abkühlen des Lösungswassers erhält man die gleiche Form — nur viel kleiner (Abb. 3) und rein weiß — wie beim technischen Prozeß, ihr Knallsäure- und Quecksilbergehalt war der berechnete 29,5 und 70,5 gegen 29,6 bzw. 70,7%. Getrocknet waren die Kristalle an der Luft bei Zimmertemperatur oder im Vakuumexsikkator oder mit Alkohol und Äther ohne Änderung der verschiedenen analytischen Werte. Auch bei 60° über Phosphorpentoxyd wurde in 4 Stunden nur 0,22 und 0,25% verloren infolge beginnender Zersetzung, wobei der Knallsäuregehalt aber fällt und nicht steigt, wie man bei Wasserverlust erwarten muß.

Die Umkristallisation aus konzentrierter Salpetersäure (1,52) unterhalb 18° durch Eingießen in kaltes Wasser führt zu rein weißem Kristallmehl der gleichen Kristallform (Abb. 4) und gleicher Reinheit: 29,5 bzw. 70,5%, wie aus Wasser.

Die durch Eingießen der ammoniakalischen Lösung in verdünnte Essigsäure gebildeten Kristalle sind größer und rein weiß, von 99,1–99,75% Fulminatgehalt. Ebenso weit gereinigt wird das technische Produkt durch Umkristallisation beim Eingießen der Anilinslösung in Salpetersäure, weniger gut aus Pyridin — bestenfalls bis zu 99% — immer aus dem direkt bestimmten CNO-Gehalt berechnet<sup>14)</sup>.

Ganz ungeeignet zur Reinigung erweist sich aber die Umkristallisation aus Kaliumcyanid, weil Knallquecksilber mit Cyanquecksilber zusammenkristallisiert, wie wir fanden. Löst man Knallquecksilber

<sup>12)</sup> Berthmann, Dipl.-Arb. Darmstadt v. 8. 5. 1926, S. 15.

<sup>13)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1958 (eingereicht am 2. 8. 1926).

<sup>14)</sup> Siehe dazu L. Wöhler u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, Abhdlg. Nr. 445 u. 448 [1929].

und  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  zu je 3 g gemeinsam in 75 cm<sup>3</sup>  $\text{NH}_3$ -Lösung (24%), so scheidet sich beim Verdunstenlassen im Vakuum das Fulminat ab, das gewaschen und getrocknet nur 82,8 bzw. 86,6 auch 86,5%  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  enthält. Löst man 5 g Knallquecksilber und nur 3 g Cyanid in 150 cm<sup>3</sup>  $\text{NH}_3$ -Lösung, so war sein Gehalt größer, aber doch nur 91,2%. Wäscht man die schlecht ausgebildeten Kristalle mit Wasser oder verdünnter Salpetersäure, so wird etwas Cyanid herausgewaschen.

Beim Auflösen von 5 g Knallquecksilber und 3 g  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in 30 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (1,52) und Eingießen in 300 cm<sup>3</sup> Wasser enthält das gut ausgewaschene Fulminat ebenfalls nur 95,9%  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ ; etwa derselbe Gehalt, den man beim Lösen von 8 g Knallquecksilber in 50 cm<sup>3</sup> einer 20%igen KCN-Lösung nach dem Eingießen in 125 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (20%) erhält, nämlich 94,9 bzw. 95,4%. In beiden Fällen sind die Kristalle als Produkt augenblicklicher Fällung sehr klein und wohl auch nicht isodimorph —  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  ist monoklin,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Blausäure läßt sich aber nachweisen in dem aus Kaliumcyanid umkristallisierten 0,5 g Knallquecksilber, gelöst in 20 cm<sup>3</sup> KJ-Lösung (10%), durch 1 g Weinsäure beim Einleiten von Luft. Die von Cyanid freien Produkte — aus Salpetersäure umkristallisiertes und auch technisches Produkt — geben nur schwache Färbung, die cyanidhaltigen aber starke Fällung.

Zur Bestimmung löst man 0,5 g Knallquecksilber in 30 cm<sup>3</sup> Thiosulfatlösung (16%), säuert mit Weinsäure schwach an (Methylorange als Indikator) und leitet mehrere Stunden Luft hindurch in vorgelegte Natronlauge, die mit  $n_{50}\text{-AgNO}_3$  nach Liebig titriert wurde.

Knallquecksilber aus	KCN	$\text{HNO}_3$	techn.
$\text{Hg}(\text{ONC})_2$ . . . .	95,8	99,7 98,3	98,6
$\text{Hg}(\text{CN})_2$ . . . .	4,5; 4,4; 4,0	0; 0 0,2; 0,3	0,2; 0

Die Methode ist daher nicht sehr genau. Die kleinen Mengen — entsprechend höchstens 0,3%  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , selbst nach 21 Stunden Luftdurchleitens — entstammen einer unbedeuten-

#### Mikroskopische Aufnahmen.

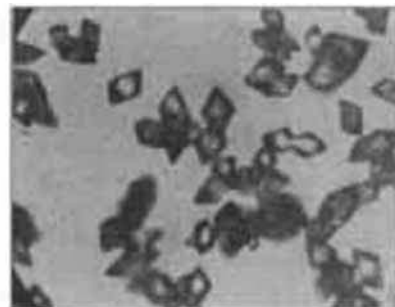


Abb. 1. (84×).  $\text{KnHg}$  umkrist. aus  $\text{H}_2\text{O}$ . Abb. 2. (84×).  $\text{Kn.Hg}$  umkrist. aus  $\text{H}_2\text{O}$ . Abb. 3. (160×).  $\text{Kn.Hg}$  umkrist. aus  $\text{H}_2\text{O}$ .

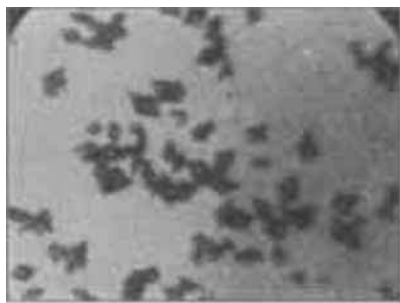


Abb. 4. (84×).  $\text{Kn.Hg}$  umkrist. aus  $\text{HNO}_3$ .



Abb. 5. (84×).  $\text{Kn.Hg}$  dargestellt mit Paralal.

aber tetragonal — sondern adsorptionsähnlich nach Art der Grimm'schen<sup>15)</sup> Gemenge von  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$ , durch ein ähnliches Gitter der beiden Salze von noch ungleich ähnlicheren Säuren — Knallsäure und Blausäure — bedingt<sup>16)</sup>, als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HMnO}_4$  sind.

Für den Nachweis der Blausäure aber in diesem unreinen Fulminat liegt es nahe, ein ähnliches Anlagerungsprodukt beider Säuren zu vermuten wie in dem analogen Neff'schen<sup>17)</sup> Formylchloridoxim der Knallsäure mit Chlorwasserstoff:  $\text{H} > \text{C} = \text{NOH}$ ; denn beim Hindurchleiten von  $\text{CO}_2$  durch das Gemenge von 1 g Knallquecksilber und 30 mg Quecksilbercyanid, gelöst in 3 g Kaliumjodid, wird Blausäure nicht freigemacht — Nachweis in vorgelegter Natronlauge als Berlinerblau —, während 30 mg  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  ohne Knallquecksilber so behandelt starke Blaufällung geben. Die

den Nebenreaktion zwischen Thiosulfat und Knallquecksilber, die nicht mit Sicherheit vermeidbar ist in dieser langen Zeit.

Im technischen Knallquecksilber ist daher Cyanid nicht vorhanden.

Kast und Selle<sup>18)</sup> untersuchten die Hygroskopizität von technischen Knallquecksilber nach Zusatz von Kalomel oder Mercuri- und Mercurio-oxalat in der Annahme, daß diese Stoffe im technischen Produkt vorhanden seien. Kalomel könnte aber überhaupt nur in Betracht kommen, wenn man nach Wöhler<sup>19)</sup> durch wenig Salzsäure und Kupfer „gebleichtes“ Knallquecksilber herstellt, während Oxalat im normalen braunen technischen Produkt nie nachzuweisen ist, es sei denn, daß man das Produkt entgegen der Vorschrift unter der Mutterlauge einige Stunden stehen läßt.

Wohl aber läßt sich erkennen und verstehen, daß von dem in stürmischem Verlauf ganz plötzlich und

<sup>15)</sup> Ztschr. Elektrochem. 30, 467 [1924].

<sup>16)</sup> Siehe auch Balarec, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 156, 301 [1926].

<sup>17)</sup> Liebigs Ann. 280, 305 [1894].

<sup>18)</sup> Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 21, 191 [1926].

<sup>19)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 1344 [1905].

schnell aus siedender Lösung entstehenden Knallquecksilber Mutterlauge eingeschlossen wird. Beim Einbetten der Kristalle in Brombenzol oder Kanadabalsam läßt sich unter dem Mikroskop deutlich eine Reihe von Bläschen parallel den Kanten erkennen, welche durch Bewegung von Gasbläschen darin sich als Flüssigkeit erweisen. Durch Zerreiben unter Alkohol lassen sie sich nicht herausspülen. Rathsburg<sup>20)</sup> hat aber festgestellt, daß technisches Knallquecksilber durch Erhitzen auf 50–60° in einem halben Jahr 3,7% an Gewicht verliert, das reinere aus Ammoniaklösung unkristallisierte nur 0,2%. Nimmt man an, daß die stark salpetersaure Mutterlauge in einer Menge von 1,7% dabei einen weiteren Teil des technischen Produkts durch Oxydation bis zur Flüchtigkeit von etwa 2% zerstört hat, so ist die Beobachtung Rathsburgs erklärlich. Übrigens sieht man auch beim Lösen des technischen Knallquecksilbers in Thiosulfat- oder Ammoniaklösung unter dem Mikroskop deutlich, wie der Kristall sich schneller löst an den mit Mutterlauge gefüllten Hohlräumen, von deren Wandung dabei dunkle Häutchen sich ablösen und fortschwimmen, die harzartigen Polymerisationsprodukte, welche die bräunliche Farbe des technischen Produkts bedingen.

Mit der Annahme von eingeschlossener Mutterlauge als Ursache der fehlenden 1,5–2% Knallquecksilber im braunen technischen Produkt, nicht aber in dem aus Salpetersäure oder gar Ammoniak langsamer auskristallisierenden rein weißen Produkt von nahezu 100%, steht im Einklang, daß dem glänzend weißen Salz, das in dem noch stürmischer verlaufenden Prozeß bei Verwendung von Paraldehyd statt Alkohol entsteht, ebenfalls 1–1,5% Knallquecksilber fehlen, obwohl es in Ammoniak klar löslich ist. Die braune Farbe der technischen Kristalle ist daher an diesem Fehlbetrag von 1,5–2% auch nur zum geringen Betrage beteiligt, zu höchstens 0,5%.

## 2. Die Grenzladung in Abhängigkeit von der Korngröße des Knallquecksilbers.

Die Menge Knallquecksilber zur Initiierung von 0,85 g krist. Trotyl — erst 0,4, dann 0,45 unter je 250 kg/cm<sup>2</sup> Ladedruck in der 8er Kupferhülse mit Innenhütchen unter gleichem Druck aufgepreßt — nennen wir die Grenzladung, welche eben auf der untergelegten Bleiplatte die volle Detonation des Trotyls erkennen läßt. Da 0,23 g dies noch nicht vermag, wohl aber 0,24 g, so ist 0,24 die Grenzladung des technischen Knallquecksilbers unter diesen Voraussetzungen. Nun hat sich ein sehr interessanter Einfluß der Korngröße des Knallquecksilbers auf seine Grenzladung herausgestellt, derart, daß sie auf einer Art hyperbolischer Kurve liegt (Abb. 6), deren Ordinate die Kristalllänge der größten Diagonale ist. Mittels Okularmikrometer wurde sie gemessen und das Mittel von zehn Messungen eingetragen. Daraus ergibt sich, daß die Kristalllängen von >0,05 mm nahezu einflußlos sind. Die Grenzladung vermindert sich mit steigender Kristalllänge nur noch wenig bis hinab zu konstant 0,2 g. Sie steigt aber auf steiler Kurve bis zu 1,2 g zwischen 0,1 und 0,05 mm Kristalllänge, und zwar unabhängig von der Art der Darstellung. Durch Eingießen der salpetersauren Lösung in 1–1½ l Wasser bei 800–1000 Umdrehungen des Flügelrührers wurden je nach der Konzentration der Knallquecksilberlösung Kristalle von 0,007–0,087 mm erhalten mit demgemäßiger Grenzladung von 1,0–0,22 g. Durch Eingießen der ammoniak-

alischen Lösung in verdünnte Salpetersäure ist die Beeinflussung der Größe weniger leicht, so daß nach der Abkühlung nur Kristalle oberhalb der kritischen Länge von 0,05 mm, nämlich von 0,067–0,183 mm entstehen, deren Grenzladung daher gleichmäßig 0,20 bis 0,22 g beträgt. Dagegen lassen sich beim Eintropfen-

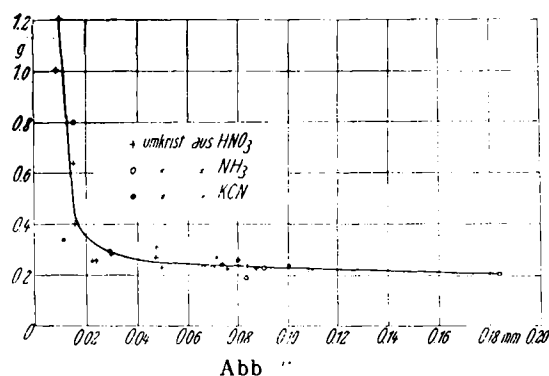


Abb. 6. Abhängigkeit der Grenzladung von der Korngröße.

lassen der filtrierten Knallquecksilberlösung in Kaliumcyanid in verdünnte Salpetersäure hinein unter Rühren Kristallgrößen zwischen 0,1 und 0,008 mm erhalten, wobei die Grenzladung von 0,23 bis zu >1 g steigt. Der Kristallisationsbeginn ist aber hier eine Funktion der Keimwirkung und daher durch andere Faktoren willkürlich schwer zu beeinflussen. Aus der Pyridinlösung erhält man durch Eingießen in Salpetersäure oder in Alkohol nur Staub ohne mikroskopisch erkennbare Kristallform, weil die Primärverbindung  $\text{Hg}(\text{CNO})_2 \cdot 2\text{Py}^{21)}$  sekundär im Fällungsmittel das Pyridin verliert. Die Grenzladung ist daher stets >1 g. Ebenso verhält sich das Produkt aus der Anilinslösung. Bei der Kristallisation aus Wasser haben die längeren deutlichen Kristalle von 0,09 mm die erwartete Grenzladung von 0,21 g, die kleineren sind, wie beschrieben, keine Individuen einheitlicher Länge. Auch die in kochender Lösung aus Paraldehyd ausfallenden verästelten und stäubchenförmigen Gebilde sind keine Individuen (Abb. 5), so daß auch ihre Grenzladung von 0,3 g etwas größer ist als der Kristalllänge entspricht, weil die Kristalle vermutlich unter dem Ladedruck in kleinere Teile zerfallen. Die Reinheit des Produkts aber zwischen 96% — dem aus KCN — und 99,8% — dem aus Salpetersäure, Ammoniak oder Wasser — ist ohne Einfluß auf die Grenzladung, welche noch volle Initiierung des Trotyls bewirkt, wie übrigens auch noch durch die gleichbleibende Wirkung des initiierten Trotyls gegen phlegmatisierten Außensprengstoff, der auf einer Bleiplatte als Indikator<sup>22)</sup> sich befindet, festzustellen war.

Die Ursache dieses Einflusses der Korngröße ist die geringe Ladedichte der sperrigen kleinen Kristalle durch anhaftende Luft, da die Initialwirkung der Brisanz proportional geht, deren einer wichtiger Faktor die Ladedichte ist<sup>23)</sup>. Demgemäß verringert sich durch steigenden Druck, besonders bei >600 kg/cm<sup>2</sup>, die Grenzladung der sehr feinen Produkte aus Cyankalium und aus Salpetersäure von >1 g kontinuierlich bis zu 0,27 g bei 2000 kg/cm<sup>2</sup>. Die grobkristallisierten Produkte aber, sowohl die technischen wie das aus ammoniakalischer Lösung kristallisierte, erhöhen von 750 kg/cm<sup>2</sup> an steigend bis zu 1000 kg/cm<sup>2</sup> infolge Verringerung

<sup>21)</sup> L. Wöhler u. Weber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, Abhdlg. Nr. 445 [1929].

<sup>22)</sup> L. Wöhler, Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 20, 21, 22 [1925/27].

<sup>23)</sup> L. Wöhler, Ztschr. angew. Chem. 24, 2090, 2093 [1911].

<sup>20)</sup> Ebenda 54, 3187 [1921].

ihrer Empfindlichkeit — das sog. „Totpressen“ — die Grenzladung von anfangs 0,20 bis zu etwa dem gleichen Betrag von 0,27 g, bis zu welchem die feinen Produkte infolge Druckerhöhung in der Grenzzahl zurückgingen. Die weitere Druckerhöhung von 1000 auf 2000 kg/cm<sup>2</sup> ist alsdann hier ohne Einfluß, so daß dabei zwei entgegengesetzte Einflüsse — Dichte-Vergrößerung und Empfindlichkeits-Verringerung — sich gegenseitig aufheben. Geringe Ladedichte aber wie geringe Empfindlichkeit gegen Initiierung bewirken durch Verringerung der bei Knallquecksilber ohnehin geringen Anfangsgeschwindigkeit — und damit der Anfangsbrisanz — eine Steigerung der Grenzladung.

Die besondere Initiierung des Knallquecksilbers durch eine sehr geringe Auflage von z. B. Bleiazid mit großer Anfangsgeschwindigkeit — es genügt 0,5 mg Bleiazid dazu —, bringt es über diese große „Anlaufstrecke“ seiner Wirkung hinweg zu seiner eigentlichen Brisanz und Initialwirkung, die diejenige des Bleiazids dann erreicht und sogar noch ein wenig übersteigt<sup>24)</sup>. Es genügen daher bei dieser Initiierung durch 0,5 mg Bleiazid ohne Rücksicht auf Kristallgröße und Herkunft — ob technisches oder irgendwie umkristallisiertes — in jedem Falle nur 8 oder 9 cg Knallquecksilber als Grenzladung auf Trotyl statt 20—120 cg, die sonst je nach Kristallgröße und Ladedichte erforderlich sind.

#### Zusammenfassung.

1. Helle oder weiße Produkte der technischen Knallquecksilbergewinnung enthalten ebenso wie gewöhnliches braunes nur 98—99%iges Knallquecksilber, ebenso das mit Paraldehyd statt Alkohol entstehende glänzend weiße Fulminat.

2. Als Ursache der fehlenden 1—2% wird eingeschlossene Mutterlauge wahrscheinlich gemacht. Kristall-

<sup>24)</sup> L. Wöhler, ebenda 24, 2095 [1911].

wasser enthält Knallquecksilber in Übereinstimmung mit den Versuchen von Kast und Seile nicht. Das aus Wasser umkristallisierte ist rein und formgleich mit dem technischen Produkt.

3. Die Ursache der braunen Färbung des technischen Produktes ist nicht physikalischer Natur, sondern eine geringe Verharzung der Knallsäure durch Polymerisation analog der sehr ähnlichen Blausäure. Die graue Färbung ist durch reduziertes Quecksilber bedingt, das auch beim Lagern in Spuren entsteht. Kleine Mengen basischen Mercuronitrats, das zur Metallbildung sich umlagern kann, lassen sich im technischen Produkt nachweisen.

4. Durch Umkristallisation aus Salpetersäure, Ammoniak oder Wasser läßt sich 99,8%iges Knallquecksilber erhalten.

5. Das aus Cyankalilösung umkristallisierte Produkt enthält bis zu 6% Mercuricyanid, wohl durch ähnliches Kristallgitter bedingt, wie nach Grimm mitgerissenes Permanganat im gefällten Bariumsulfat aufweist.

6. Die Grenzladung des technischen Knallquecksilbers — für die Initiierung von Trotyl etwa 24 cg — wächst auf mehr als 100 cg mit fallender Kristallgröße auf einer Kurve ähnlich einer hyperbolischen, ohne Rücksicht auf die Art der Entstehung der Kristalle.

7. Durch steigenden Druck verringert sich diese Grenzladung der kleinen Kristalle wieder, erhöht sich zugleich die der größeren Kristalle bis zu etwa dem gleichen Betrage von 27 cg.

8. Durch Aufladung von 0,05 cg Bleiazid vermindert sich die Grenzladung gleichmäßig für alle Produkte und Drucke auf 8—9 cg, woraus sich als Ursache der höheren Grenzladung die geringe Anfangsgeschwindigkeit des Knallquecksilbers ergibt, die sich sowohl durch geringe Ladedichte der kleinen Kristalle wie durch Phlogmatisierung bei hohem Druck noch verringert. [A. 153.]

## Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. II.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

(Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 4. November 1929.)

Fortsetzung aus Heft 2, S. 50.

### B. Spezieller Teil.

#### I. Aliphatische Reihe.

4. Oxy-Oxo-Verbindungen (Zuckergruppe): b) Disaccharide. Saccharose. Maltose. Isomaltose. Lactose. Cellobiose. Melibiose. Gentiobiose. Andere Disaccharide.

##### b) Disaccharide.

###### Allgemeines.

F. Michéol und Mitarbeiter<sup>147)</sup> berichten über ein Verfahren zur Bestimmung der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Konfiguration von Disacchariden. Es besteht darin, daß aus dem Mengenverhältnis der bei der Disaccharidspaltung mit methylalkoholischer Salzsäure aus der glykosidischen Hexosegruppe entstehenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glykoside auf die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Konfiguration geschlossen wird. Zur Vermeidung einer Brückenverschiebung bei der Spaltung werden die Octamethyläther angewendet. — Einen Bericht über die Fortschritte der Rübenzuckerindustrie hat O. Spengler in dieser Zeitschrift<sup>148)</sup> gegeben. —

###### Saccharose.

Aus dem Übergang von Tetramethyl- $\gamma$ -fructose in  $\omega$ -Methoxy-5-methylfurfural geht nach W. N. Hawthorth

<sup>147)</sup> LIEBIGS Ann. 466, 115; Chem. Ztrbl. 29, I, 227.

<sup>148)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 194.

und Mitarbeitern<sup>149)</sup> die furoide Struktur der  $\gamma$ -Fructose hervor; diese Struktur wird ferner durch den oxydativen Abbau der Tetramethyl- $\gamma$ -fructose zu Trimethyl-2-ketoglykonsäure, die wiederum zu Oxy-dimethoxybuttersäure oxydierbar ist, bestätigt. Daraus folgt für den Rohrzucker die unter Abschnitt „Fructose“ angegebene Struktur. — A. Pictet und H. Vogel<sup>150)</sup> gelingt die Isolierung von drei neuen Modifikationen der Saccharose, die mit B, C, D bezeichnet werden. Saccharose läßt sich aus  $\gamma$ -Fructosetetracetat und Glykosetetracetat aufbauen. —

###### Maltose.

Aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glykose entsteht nach A. Pictet und H. Vogel<sup>151)</sup> durch Erhitzen Maltose. — J. C. Irvine

<sup>149)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 1513 ff, 2308; Chem. Ztrbl. 27, II, 2279, 2445.

<sup>150)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 186, 724; Chem. Ztrbl. 28, I, 1391, 2247.

<sup>151)</sup> Helv. chim. Acta 10, 588; 11, 215; Chem. Ztrbl. 27, II, 2447; 28, I, 1391.