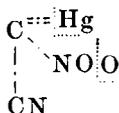


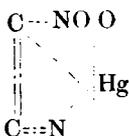
287. A. Steiner: Ueber die Umwandlung der Fulminate in Hydroxylamin.

Im Folgenden sei es mir gestattet, eine Beobachtung mitzutheilen, die ich schon vor einiger Zeit gemacht, bis jetzt aber noch nicht weiter verfolgt habe. Eigentlich wusste ich genannte, die Knallsäure betreffende Beobachtung nicht recht zu deuten, und mit den bis jetzt über die chemischen Eigenschaften dieser Säure gemachten Erfahrungen in Einklang zu bringen. Erst jüngst führten mich die von V. Meyer und seinen Schülern durchgeführten, höchst interessanten Untersuchungen über die Nitroso- und Isounitrosoverbindungen, wie ich glaube, auf die rechte Fährte.

Bekanntlich wurde die Knallsäure seit den Untersuchungen Kekule's¹⁾, dem es gelang das Quecksilberfulminat durch Chlor in Chlorpikrin und Chlorcyan zu spalten, mit Hülfe des Broms aber daraus ein Dibromnitroacetnitril zu erhalten, als Nitroverbindung betrachtet. Die Erklärung des so überaus leicht vor sich gehenden Zerfalles des Knallsäuremoleküles in Cyansäure und Cyan²⁾, bei der Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniakderivaten in Harnstoff und Guanidin respective deren Abkömmlinge³⁾, war in Folge dieser Ansicht nicht leicht; vielmehr musste man — da beim Zerfalle der Fulminate, das Metalle immer als Oxyd auftritt, — an eine Reduction der Nitrogruppe durch das Metall denken, um so die Bildung eines Cyansäurerestes nach dem Schema



oder, da nach den Untersuchungen V. Meyers bekannt ist, dass die Nitrogruppe nur ein Atom Wasserstoff desselben Kohlenstoffatoms durch Metalle vertretbar macht, nach dem Schema



zu ermöglichen.

Ich entschloss mich nun, da beide Erklärungsweisen mehr oder weniger gezwungen sind, ältere Versuche über Knallsäure zu prüfen,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Cl, 200.

²⁾ Schichkoff, Annal. LXLVII, 53 und LXLV, 282.

³⁾ Diese Berichte VIII, 518.

umsomehr, da ich, entgegen der Beobachtung Fehling's¹⁾ fand, dass etwas concentrirtere Säuren Quecksilberfulminat in Blausäure und Cyansäure zu zerlegen nicht im Stande sind, ja dass selbst Spuren von Blausäure nicht nachgewiesen werden können. Ich nahm sofort die Untersuchung in genannter Richtung vor.

Uebergiesst man das Fulminat mit concentrirter Salzsäure, so tritt unter starker Erwärmung sofort Lösung ein, und war die Salzsäure in nicht zu grosser Menge vorhanden, so findet man in der Lösung nach 1—2 Tagen grosse Krystallblätter ausgeschieden. Zweckmässiger ist's, man trägt das feuchte Fulminat in kleineren Portionen unter Kühlung in concentrirte Salzsäure ein, verdampft, löst in Wasser, behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, und verdampft schliesslich die vom Quecksilber befreite Lösung zur Krystallisation. Die erhaltene Krystallmasse ist ganz reines salzsaures Hydroxylamin. Es findet sich keine Spur eines Nebenproductes, insbesondere ist es mir bis jetzt räthselhaft geblieben, in welcher Form der Kohlenstoff der Knallsäure abgeschieden wird, da keine Spur eines kohlenstoffhaltigen Körpers erhalten werden konnte.

Die Ueberführung des Quecksilberfulminates im Hydroxylamin ist so glatt, die Ausbeute so gut, und die Arbeit so schnell, dass man auf diese Art in wenigen Stunden, ohne langwierige Reinigungsmethoden ansehnlich Mengen des reinsten salzsauren Hydroxylamins erhalten kann. Ich würde diese Methode zur Darstellung — wenigstens zur schnellen Darstellung — von Hydroxylamin vorschlagen.

Die Analyse beweist, dass das Salz sofort rein ist. Ich erhielt 51.2 pCt. Chlor anstatt 51.07 pCt. Es schmilzt bei 151° unter Zersetzung, und reducirt alkalische Kupferlösung sofort.

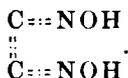
Bei genauerer Prüfung der ursprünglichen salzsauren Fulminatlösung fand ich, dass ein Theil des salzsauren Hydroxylamins in freiem Zustande, ein anderer als Quecksilberchloriddoppelsalz vorhanden ist, worüber später näher berichtet werden soll. Nun haben V. Meyer und seine Schüler bezüglich der Nitroso- und Isonitrosoverbindungen nachgewiesen²⁾, dass alle die Gruppe $C = NOH$ enthaltenden, also als Isonitrosoverbindungen erkannten Körper unter dem Einflusse von concentrirter Salzsäure Hydroxylamin abspalten; dass ferner der Wasserstoff dieser Gruppe durch Alkoholradicale, und auch durch Metalle vertretbar ist, dass schliesslich diese Verbindungen wie z. B. die Isonitrosomalonsäure bei ihrem Zerfallen Blausäure entwickeln, und wie die Violursäure selbst Oxydationsprocessen widerstehen können.

Die Umsetzung des Quecksilberfulminates mit concentrirter Salzsäure in Hydroxylamin ohne sonstige Nebenproducte zeigt nun voll-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XXVII, 30.

²⁾ Diese Berichte XVI, 170, 608, 1133.

ständig das Verhalten eines Isonitrosokörpers, und es ist die Wahrscheinlichkeit näher gerückt, dass das Quecksilberfulminat gar kein Nitro-, sondern ein Isonitrosokörper ist. Im letzteren Falle müsste dann die Knallsäure die einfachste existirende Isonitrosoverbindung sein:



Die quantitative Bestimmung der Menge des aus ihr zu erhaltenden Hydroxylamins, sowie die Ersetzung des Metalls in den Fulminaten durch Alkoholradicale werden darüber hoffentlich Aufschluss geben.

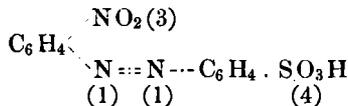
Leutschau, Ober-Ungarn, 26. Mai 1883.

288. J. V. Janovsky: Beiträge zur Kenntniss der Dichlor-substitutionsprodukte der Azobenzolparasulfosäure.

[Laboratorium der Staatsgewerbeschule zu Reichenberg.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Beim Nitriren der Azobenzolparasulfosäure erhält man zwei Säuren, von denen ich eine als Metanitrosäure¹⁾ von der Formel



bestimmte.

Dieselbe ist leichter löslich in Wasser als diejenige Säure, welche in obiger Abhandlung unter dem Namen einer schwer löslichen α -Nitrosäure angeführt ist. Letztere Säure, welche von mir ebenfalls beschrieben wurde²⁾, entsteht vorwiegend, wenn geringere Mengen von Salpetersäure angewendet werden (auf 1 Theil Azobenzolparasulfosäure 5—6 Theile Salpetersäure von ca. 1.40), und wenn die Temperatur 100° C. nicht übersteigt; dadurch kann die Ausbeute bis über 70 pCt. erhöht werden. Es scheint, dass bei längerer Einwirkung und bei höherer Temperatur diese Säure sich in Metasäure umlagert.

Die schwer lösliche Nitroazobenzol-*p*-sulfosäure krystallisirt in schönen Nadeln, die feuerfarbig sind, einen Brillantglanz besitzen und lebhaft das Licht polarisiren. Aus verdünnter Salpetersäure krystallisirt sie beim Erkalten in rhombischen Tafeln, die unter 50facher Vergrößerung der Sulfanilsäure in der Form gleichen, jedoch röthlich

¹⁾ Diese Berichte XV, 2575.

²⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien. Jahrg. 1883. p. 714.