

Hrn. Schulze einen Vorwurf machen zu wollen, da sein Aufsatz im Juli v. J. von Santiago de Chile abgesendet wurde, während das meinen Aufsatz enthaltende Heft der »Berichte« erst am 11. Mai ausgegeben wurde, möchte ich mir doch erlauben, unsere Priorität in Bezug auf die obige Beobachtung aufrecht zu erhalten.

Tokio, den 31. März 1886.

### 281. C. A. Lobry de Bruyn: Zur Darstellung von Knallquecksilber.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem soeben erschienenen Heft 7 der Berichte XIX, 993 beschreibt Hr. Ernst Beckmann sein Verfahren zur Darstellung von Knallquecksilber. Dieses Verfahren kann ganz gefahrlos gemacht werden dadurch, dass man eine kleine Abänderung in der Art des Operirens anbringt. Hr. Beckmann fügt zur abgekühlten Lösung von Quecksilber in Salpetersäure die abgewogene Menge Alkohol allmählich zu. Hierdurch ist man aber immer der Gefahr und Misslichkeit ausgesetzt, dass durch die heftige Oxydation des Alkohols der Inhalt aus dem Kolben geschleudert wird und die ganze Operation misslingt. Verfährt man aber derart, dass man, umgekehrt wie Hr. Beckmann, die ganze nöthige Menge Alkohol in den Kolben bringt und jetzt die Quecksilberlösung zum Alkohol fügt unter fortwährendem Schütteln, so wird man nicht nur niemals eine Bildung rother Dämpfe und also eine gefahrbietende Reaction auftreten sehen, sondern man kann auch mehrere hundert Gramm Quecksilber in einer Operation verarbeiten. Auch braucht man die Quecksilberlösung nur bis 70° abzukühlen. Die Mischung der beiden Flüssigkeiten ist wasserhell. Falls jetzt die Reaction nicht spontan anfängt, erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbade, bis Bläschen sich zu entwickeln beginnen, und stellt sodann den mit einem weiten Glasrohre als Luftkühler versehenen Kolben in's Freie. Ohne dass sich jemals braune Dämpfe entwickeln, geht die Reaction ziemlich stürmisch fort, indem das Knallquecksilber sich allmählich absetzt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> In einigen technischen Büchern findet man angegeben, dass man die Quecksilberlösung zum Alkohol giessen soll, ohne dass speciell darauf hinge-

Als ich auf 25 g Quecksilber 300 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.34) und 250 g Alkohol (90 pCt.) genommen, war das gebildete Knallquecksilber vollkommen weiss. Auch das im Handel vorkommende ist ganz weiss. Wenn man Retorten oder Kolben von genügend grosser Capacität wählt, kann man 300—400 g Quecksilber zu einer Operation nehmen<sup>1)</sup>.

Den Unterschied im Verhalten der Mischungen je nach der Mischungsweise kann man zurückführen auf ähnliche Erscheinungen, welche man beim Mischen von Alkohol und Salpetersäure beobachtet. Ich habe Alkohol von 90 pCt. und Salpetersäure von 1.34 specifischem Gewicht genommen wie bei der Darstellung von Knallquecksilber. Mischt man jetzt gleiche Volumina Alkohol und Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur erstens derart, dass man den Alkohol zur Salpetersäure fügt, zweitens auf umgekehrtem Wege, so wird man bemerken, dass die ersten Mischungen weit unbeständiger sind, als die zweiten. Die ersten fangen bei 75° an sich braun zu färben, eine heftige Reaction tritt bald nachher auf. Die zweiten Mischungen bleiben gewöhnlich ungefärbt, man kann sie zum Kochen bringen, ohne dass eine heftige Reaction auftritt; zuweilen explodirt der gebildete Salpetersäureäther, wie bekannt, durch Ueberhitzung seiner Dämpfe. Folgender Versuch beweist sehr deutlich den Einfluss der Mischungsweise. Man giesse in zwei Reagenzröhrchen je eine kleine Quantität Salpetersäure und erhitze beide auf 80°. Zu einem der Röhrchen füge man einige Tropfen kalten Alkohols, es wird, wie bekannt, sogleich eine heftige Reaction eintreten unter Bildung brauner Dämpfe. Den Inhalt des anderen Röhrchens füge man umgekehrt unter Umschütteln zum gleichen Vo-

wiesen wird, dass hierdurch die Operation viel weniger gefahrvoll gemacht wird, so bei Hill, Notes on Explosives S. 40.

Beckmann: Die explosiven Stoffe. S. 338 u. f.

Eissler, The modern high explosives, p. 130, giebt erst an, dass man den Alkohol zur Quecksilberlösung fügen muss, beschreibt einige Zeilen weiter jedoch die umgekehrte Verfahrensart.

Upmann und von Meyer: *Traité sur la poudre, les corps explosifs et la Pyrotechnie*, Uebersetzung von Désortiane, S. 743, beschreiben das Verfahren von Liebig, von Chandelon und eine in Frankreich benutzte Methode. Nach Liebig's Methode fügt man den Alkohol zur Quecksilberlösung, nach den beiden anderen verfährt man umgekehrt.

Dass man bei der fabrikmässigen Darstellung von Knallquecksilber diesen Unterschied je nach der Mischungsweise wird wahrgenommen haben, kann gewiss ausser Zweifel gesetzt werden.

<sup>1)</sup> Ueber die Darstellung im Grossen siehe u. a. Beckmann l. c.

Warum in einigen Fällen das gebildete Knallquecksilber weiss, in anderen grauweiss ist, ist mir unbekannt. Vielleicht ist im letzten Falle die Reaction nicht ganz beendet.

lum Alkohol; eine sichtbare Reaction und eine Färbung tritt nicht ein, auch nicht wenn man die Mischung erwärmt.

Dieses verschiedene Verhalten wird sehr wahrscheinlich von der Anwesenheit kleiner Quantitäten von salpetriger Säure und Stickstoffoxyden herrühren. Bekannt ist es, dass man bei der Darstellung von Salpetersäureäther durch zugefügten Harnstoff die anwesende oder etwa sich bildende salpetrige Säure vernichtet und hierdurch ohne Gefahr die Mischung von Alkohol und Salpetersäure destilliren kann. An diese Erscheinung anknüpfend kann man annehmen, dass in dem Falle, dass die salpetrige Säure haltende Salpetersäure zum Alkohol gefügt wird, die salpetrige Säure, welche Ueberschuss von Alkohol vorfindet, direct gebunden wird und dadurch nicht zu einer Oxydation Veranlassung geben kann. Umgekehrt jedoch, wenn man einige Tropfen Alkohol zur Salpetersäure fügt, findet dieser sich in der Gegenwart einer relativ grösseren Quantität salpetriger Säure, welche unter diesen Umständen den Alkohol oxydirt. Die Oxydation, einmal angefangen, geht, wie bekannt, heftig weiter, indem die niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs den Alkohol oxydiren. Darauf, dass derartige Oxydationen beim Operiren mit Salpetersäure z. B. beim Nitriren in unerwünschter Weise öfters vorkommen, braucht nicht besonders hingewiesen zu werden.

Vielleicht wird man bei der Darstellung von Knallquecksilber durch Hinzufügen einer kleinen Quantität Harnstoff jeder noch möglichen Gefahr vorbeugen können.

Helder (Niederlande), 15. Mai 1886.

---

**282. Arthur Michael: Ueber einen Zusammenhang zwischen Anilidbildung und der Constitution ungesättigter, mehrbasischer, organischer Säuren.**

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei seiner schönen Untersuchung über die Mesacon- und Citraconsäuren hat Gottlieb<sup>1)</sup> die Bemerkung gemacht, dass eine wässrige Lösung von dem Anilinsalz der ersten Säure beim Kochen keine Veränderung erleidet, während das Anilinsalz der Citraconsäure unter gleichen Bedingungen in Wasser und Citraconanil zerfällt. Diese Thatsache schien mir auf einen Zusammenhang zwischen der Constitution dieser merkwürdigen Säuren und dem Vermögen, in Gegenwart von

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 77, 277.