

232. Lothar Wöhler und K. Theodorovits:  
Beitrag zur Aufklärung des Knallquecksilberprocesses.

(Eingegangen am 20. März 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Nachdem die Constitution der Knallsäure als Carbyloxim gesichert erschien, insbesondere durch die Arbeiten von Nef<sup>1)</sup> und R. Scholl<sup>2)</sup>, war das Verlangen nach näherer Kenntniss des Reactionsverlaufs der Knallquecksilberbildung um so berechtigter geworden. Die Darstellung des Fulminats geschieht ausnahmslos durch die gewaltsame und stürmisch verlaufende Oxydation des Aethylalkohols mit einer Lösung von Quecksilber in concentrirter Salpetersäure und erfordert einen sehr grossen Ueberschuss an Alkohol. Anstatt der für die Formel  $(\text{CNO})_2\text{Hg}$  berechneten zwei Moleküle — bei nur hälftiger Ausnützung des dicarbonen Alkohols für die monocarbene Knallsäure — auf ein Atom Quecksilber bedarf es der 17-fachen Menge im technischen Grossbetrieb — auf 200 g Quecksilber 2 L 95-procentigen Alkohols —, um das gesammte Quecksilber in Fulminat überzuführen.

Die Nothwendigkeit eines so unverhältnissmässig grossen Ueberschusses und die Schwierigkeiten, die sich der Constitutionsaufklärung eines Körpers boten, der durch Oxydation eines der einfachsten Substanzen entsteht, lässt die Complicirtheit der Reaction voraussehen, und so umfangreich die Literatur der Constitutionsfrage des Knallquecksilbers ist, so spärlich ist diejenige von Aufklärungsversuchen des Processes seiner Herstellung nach der durch ein Jahrhundert erprobten Vorschrift. Der Zweck vorliegender Arbeit war daher, durch Abänderung der Bildungsbedingungen, insbesondere durch Ersatz des Alkohols durch andere Substanzen, die Erscheinungsformen des Processes zu ändern, um dadurch vorerst die Kenntniss der Bildungsbedingungen zu bereichern und eventuell durch Festlegung ihrer Grenzen zur Reactionsgleichung zu gelangen; denn so sehr auch die Eigenschaften der Knallsäure der Carbyloximformel entsprechen, so wenig gewährt diese, wie die früher allgemein angenommene Steiner'sche Formel,  $\text{C}(:\text{N.OH}):(\text{N.OH})$ , den wünschenswerthen Einblick in den Process ihrer Darstellung.

Stahlschmidt<sup>3)</sup> ist der erste und einzige, der für die Darstellung des Knallquecksilbers erfolgreich ein anderes Material als Alkohol verwandte. Er benutzte Lignon. Man gewinnt Lignon als Fraction bestimmter Siedetemperatur bei der trocknen Destillation des

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 277 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3492 [1899], 34, 1441 [1901].

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 20, 547 [1860].

Holzes. Nach Dancer<sup>1)</sup> ist es ein mit Holzgeist, Methylacetat und Aceton verunreinigtes Dimethylacetal. Sdp. 63—64°.

Man versetzt nach Stahlschmidt 6 Th. reinen Lignons (Sdp. 61—62°) mit 4 Th. Wasser, giebt dazu 4 Th. einer Lösung von Mercurio- oder Mercuri-Nitrat in Wasser — 1 Th. Salz auf 8 Th. Wasser — und 4—5 Th. Salpetersäure (erstes Hydrat). Nach Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade, bis Bläschen sich zu entwickeln beginnen, Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, bis die eingetretene heftige Reaction beendet ist, und Verdünnen mit kaltem Wasser scheidet sich Knallquecksilber ab.

Als wir 40 g des Lignons<sup>2)</sup> (Sdp. 61—62°) entsprechend behandelten, erhielten wir kein Knallquecksilber, und ebensowenig hatte ein Versuch mit 40 g Lignon der Fraction 62—64° Erfolg. Die weitere Angabe Stahlschmidt's dagegen, dass wasserfreies Lignon mit einer Auflösung von Quecksilber in concentrirter Salpetersäure, also unter Umständen, unter welchen Alkohol Knallquecksilber erzeugt, nur Quecksilberoxyduloxalat giebt, fanden wir bestätigt. Bei der Deutlichkeit der Stahlschmidt'schen Resultate kann andererseits die Möglichkeit, Fulminat aus Lignon zu gewinnen, nicht bezweifelt werden. Es musste daher eine Versuchsbedingung ausser Acht gelassen worden sein, die auch Stahlschmidt nicht kannte, da er sie nicht erwähnt.

Um nicht mit dem Gemisch des Lignons arbeiten zu müssen, verwendeten wir zunächst reines Dimethylacetal. Es wurden 40 g in 27 g Wasser mit einer Lösung von 3 g Mercuronitrat in 24 g Wasser versetzt und in dieses Gemisch 32 g concentrirter Salpetersäure eingetragen. Die Reaction war viel schwächer als bei der üblichen Fulminat-Darstellung aus Alkohol, und die geringe Menge ausgeschiedenen grauen Pulvers erwies sich als metallisches Quecksilber, genau wie bei Lignon.

Aus der schon früher<sup>3)</sup> gefundenen Thatsache, dass eine Quecksilberlösung in concentrirter Salpetersäure nach dem Austreiben der Stickoxyde Alkohol nicht mehr in Knallquecksilber überzuführen im Stande ist, glaubten wir den Stickoxyden auch eine bedeutsame Rolle für die Bildung des Fulminats aus Mercuronitrat in wässriger Lösung zuschreiben zu sollen. Es wurde daher der gleiche Versuch unter denselben Verhältnissen ausgeführt, wie sie Stahlschmidt für die Darstellung von Knallquecksilber aus Lignon angiebt, doch unter Anwendung von rother Salpetersäure anstatt farbloser. Die Reaction fing auch hier langsam an, verstärkte sich aber bald so, dass sie nach zehn Minuten sehr stürmisch war, und 2.2 g weisses Knallqueck-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 132, 240 [1864].

<sup>2)</sup> Bezogen durch Dr. Bender und Dr. Hobein, München.

<sup>3)</sup> Selmi u. Sobrero u. Gerhardt, Ann. d. Chem. 80, 108 u. 111.

silber fielen aus. Wurde aber die gleiche Salpetersäure durch einen Luftstrom vollständig von Stickstoffoxyden befreit, farblos gemacht, so war die Reaction wiederum nur schwach, und kleine Mengen metallischen Quecksilbers sammelten sich am Boden des Gefässes. Bei Abwesenheit von Stickstoffoxyden entsteht also *ceteris paribus* kein Fulminat.

Denselben Unterschied wie Dimethylacetal zeigte nun auch Lignon mit Mercuronitrat in wässriger Lösung, und zwar sowohl die Fraction 58—59<sup>o</sup>, wie die vom Sdp. 60—62<sup>o</sup>. Jeweils 40 g wurden angewandt. Mit rother Salpetersäure — vom spec. Gew. 1.52 wie 1.4 — entsteht in lebhafter Reaction Knallquecksilber, mit farbloser tritt nach schwacher Reaction nur theilweise Reduction zu Quecksilber ein. Bei erneutem Zusatz von einigen Körnchen Nitrit zu entfärbter Säure ist die Reaction erfolgreich wie zuvor.

Diese Versuche erhellen zunächst, dass auch Stahlschmidt wahrscheinlich stets rothe rauchende Salpetersäure benutzt hat, und es ist seine Vorschrift zur Knallquecksilberdarstellung aus Lignon und Mercuronitrat in wässriger Lösung mit Salpetersäure hiernach zu ergänzen.

Dem Befund Dancer's<sup>1)</sup>, dass gereinigtes Lignon aus Dimethylacetal besteht, scheint das von uns verarbeitete und oft fractionirte Präparat nicht völlig zu entsprechen. Acetal, 50 g, mit einer Lösung von 5 g Quecksilber in 50 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) versetzt, also wie bei der üblichen Knallquecksilberdarstellung aus Alkohol ohne Verdünnung mit Wasser behandelt, giebt in stürmischer Reaction reines Knallquecksilber. Auch Diäthylacetal,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , erzeugt hierbei Fulminat, doch in wesentlich besserer Ausbeute bei gleichen Mengenverhältnissen als Dimethylacetal. Unser Lignon dagegen, und zwar sowohl die Fraction 58—59<sup>o</sup> wie die 61—62<sup>o</sup>, erzeugt, wie erwähnt, und wie Stahlschmidt schon fand, unter gleichen Umständen Mercurooxalat und kein Fulminat. Die Verunreinigungen des trotz Fractionirens nicht einheitlichen gereinigten Lignons müssen daher die Bildung von Knallquecksilber in wässriger Lösung hindern.

Rohes Lignon ist ein nur wenig werthvolles Abfallproduct, und der Ersatz des Alkohols durch Lignon schien deshalb von einiger Bedeutung für die Knallquecksilberfabrication, weil Alkohol für diese Zwecke bis vor kurzer Zeit mit Thieröl denaturirt verwendet wurde, und das so gewonnene Fulminat, obwohl äusserlich kaum von anderem verschieden, doch durch Spuren klebriger Harzproducte derart verunreinigt ist, dass es sich in reinem Zustande zur mechanischen Füllung von Sprengkapseln mit den üblichen Füllmaschinen als unbrauch-

<sup>1)</sup> l. c.

bar erweist. Der Versuch, aus Rohlignon Knallquecksilber darzustellen, ergab jedoch eine sehr unbedeutende Ausbeute, und es erklärt sich dies aus der grösseren Menge darin vorhandenen Methylalkohols, der nach Versuchen von Dumas, Peligot und Stahlschmidt<sup>1)</sup> kein Fulminat erzeugt.

Da Dimethylacetal Knallquecksilber bildet, während der durch Verseifung daraus neben Aldehyd entstehende Methylalkohol kein Fulminat bildet, so liegt es nahe, im Aldehyd die Ursache der Entstehung zu sehen. Bei Ersatz der Methylgruppen durch Aethyl im Diäthylacetal steigt, wie schon erwähnt, die Ausbeute wesentlich. Es wurde daher reiner Acetaldehyd (16 g) unter Eiskühlung mit einer Lösung von 2 g Quecksilber in concentrirter Salpetersäure (16 g) langsam versetzt. Momentan trat heftige Reaction ein unter Abscheidung von 1.7 g weissen Knallquecksilbers.

Paraldehyd und Metaldehyd verhalten sich völlig analog, indem in der sauren Lösung ihrer Einwirkung Spaltung in Aldehyd vorausgeht. Das Ergebniss ist bei Anwendung von Mercurinitrat in wässriger Lösung und rother Salpetersäure dasselbe, doch tritt die Reaction hier erst beim Erwärmen ein und verläuft weniger heftig, wie auch die Bildung von Fulminat aus Alkohol unter diesen Umständen nur mit schwacher Reaction vor sich geht. Angewandt wurden 30 g Paraldehyd in 50 g Wasser mit 5 g Mercurinitrat, wozu 22.8 ccm rauchender Salpetersäure (1.52) gegeben wurden. Ausbeute: 4 g Knallquecksilber. Verdünnung mit Wasser auf das Doppelte verhindert die Bildung von Fulminat unter theilweiser Reduction des Quecksilbersalzes zu Metall.

Da der Aldehyd bereits Oxydationsproduct des Alkohols ist, so ist anzunehmen, dass der Process bei den Acetalen einfacher verläuft als beim Alkohol, beim Aldehyd noch einfacher als bei Acetalen. Bestätigt wird diese Vermuthung dadurch, dass die Reaction bei Alkohol weit schwächer als bei Acetal, bei Aldehyd aber am heftigsten verläuft, und ferner dadurch, dass das Product aus Acetalen und Aldehyd, auch im kleinen dargestellt, prachtvoll weiss ist, während das im Laboratorium dargestellte Präparat aus Alkohol durch geringe Mengen beigemengten, metallischen Quecksilbers stets grau bis gelbbraun ist<sup>2)</sup>. Da Paraldehyd rein am leichtesten zugänglich ist, so wurde versucht, die günstigsten Verhältnisse durch Ausbeutebestimmungen zu ermitteln, um dadurch und durch Untersuchung der Nebenproducte unter diesen günstigsten Bedingungen den gewünschten

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 20, 547 [1860].

<sup>2)</sup> Man erhält es weiss durch einen chlorirond wirkenden Zusatz von concentrirter Salzsäure und metallischem Kupfer zur Lösung von Quecksilber in Salpetersäure, je 1:1000.

Einblick in den Fulminatprocess zu gewinnen. Zuerst liess man die Quecksilbermenge und die der Salpetersäure constant und variierte die Paraldehydmenge. Darauf wurde das Quantum Säure variiert bei constantem Aldehyd und Quecksilber, schliesslich wurden Aldehyd und Säure gemeinsam bei constantem Quecksilber variiert. Indessen zeigte sich keine wesentliche Verringerung der nothwendigen Mengen Ausgangsproduct gegenüber der üblichen Darstellung aus Alkohol. Es ergab sich aus vielen Versuchen, dass 2 g Quecksilber in 17 g Salpetersäure (1.4) und 12 g Paraldehyd die für Quecksilber fast theoretische Ausbeute von 2.4 g Knallquecksilber liefern. Bei weniger als 5 g Paraldehyd auf 17 g Salpetersäure wurde nur metallisches Quecksilber erhalten, bei Anwendung von weniger als 10 g Salpetersäure auf 12 g Aldehyd nur mit metallischem Quecksilber verunreinigtes, graues Fulminat, und die Reaction war schwächer. Wenig Ueberschuss von Säure hatte auf die Ausbeute keinen Einfluss. Von Alkohol werden für die gleiche Menge Metall 15 g bei Anwendung von 20 g Säure benöthigt, während die theoretisch berechneten Mengen Aldehyd bezw. Alkohol nur 0.88 g bezw. 0.9 g betragen.

Methylalkohol giebt kein Fulminat. Es wurde daher versucht, weil Aldehyd leichter als Alkohol reagiert, polymerisirten Formaldehyd (Trioxymethylen) zur Reaction zu bringen — 12 g auf 2 g Metall und 17 g Säure —. Die sehr heftige Reaction ergab nach dem Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit nur Abscheidung von metallischem Quecksilber. Da auch aus Lignon mit einer Lösung von Quecksilber in concentrirter Salpetersäure nur Oxalat, in wässriger Lösung dagegen Fulminat entsteht, so wurde mit Trioxymethylen der gleiche Versuch in wässriger Lösung mit Mercurinitrat und rother Säure (1.52) vorgenommen, und die Mengenverhältnisse wurden hier wie im Folgenden gleich denen der Fulminatdarstellung aus Paraldehyd in wässriger Lösung gewählt. Der Erfolg war jedoch derselbe. Auch Formaldehyd selbst — 54 g officineller Lösung mit Mercurinitrat und Salpetersäure zur Reaction gebracht — wie auch die aldehydartige Ameisensäure gaben das gleiche negative Resultat. Es war darnach voranzusehen, dass auch Polyformoxim<sup>1)</sup> kein Fulminat erzeugen würde. Durch Eiskühlung wurde die Reaction gemässigt, aber auch hier wurde nur metallisches Quecksilber erhalten. Der Versuch, aus Cyanalkalium mit Hydroxylaminsulfat und Mercurinitrat in wässriger Lösung durch concentrirte Salpetersäure das »Carbyloximquecksilber« zu erhalten, war ebensowenig von Erfolg. Oxime scheinen allgemein nicht die Vorbedingung für Entstehung des Knallsäuremoleküls zu bieten; denn auch Acetaldoxim (15 g) gab wider Erwarten in wäss-

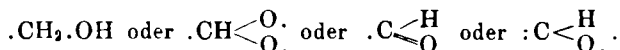
<sup>1)</sup> Dargestellt nach R. Scholl, diese Berichte 24, 573 [1891].

riger Lösung kein Fulminat. Ohne Verdünnung mit Wasser ist die Reaction zu stürmisch.

Da sich aus monocarbonen Substanzen Knallquecksilber nicht bildet, so wurden Versuche mit tri- und tetra-carbonen angestellt, um die Grenze der Bildungsbedingungen enger zu ziehen. Es zeigte sich dabei, dass weder *n*-Propylalkohol mit wechselnden Mengen Salpetersäuren, noch Isopropylalkohol und Allylalkohol, weder Propylaldehyd, noch Isobutylaldehyd, Aceton oder Methyläthylketon in üblicher Weise mit einer Lösung von Quecksilber in concentrirter Salpetersäure behandelt, Knallquecksilber erzeugen. Auch in wässriger Lösung wurden Aceton, Allylalkohol und Propylaldehyd untersucht. Reaction trat meist erst beim Erwärmen ein, und beim Verdünnen mit Wasser erhielten wir gar keine Fällung oder nur Oxalat.

Daraus erhellt, dass eine dicarbonyl Kette für die Bildung der Knallsäure erforderlich ist, und es wurde nunmehr untersucht, ob die Methylgruppe im Alkohol, in den Acetalen, im Aldehyd und seinen Polymeren dabei von Bedeutung ist. Es wurde festgestellt, dass beim Fehlen derselben Knallquecksilber nicht entsteht. Weder Glykol,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , noch Glyoxal,  $\text{CHO}\cdot\text{CHO}$ , und wie nach dem Verhalten anderer Oxime zu erwarten war, auch Glyoxim, ergaben den charakteristischen, explosiven Niederschlag der pfeilförmigen Knallquecksilberkrystalle. Glykol reagirte nur schwer, erst beim Erhitzen, und geringe Reduction trat ein. Glyoxim reagirte heftiger. Wurde es in wässriger Lösung zur Reaction gebracht, so entstand beim Verdünnen ein fleischfarbenedes Quecksilbersalz.

Da auch Acetonitril,  $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$ , nur schwach und ohne Fulminatbildung reagirt, so muss als Vorbedingung für die Entstehung der Knallsäure durch Salpetersäure die  $\text{CH}_3$ -Gruppe gelten in Verbindung mit den Gruppen



Dies scheint zunächst der monocarbonen Formel der Knallsäure,  $\text{CNOH}$ , zu widersprechen, und es war daher die Berechtigung dieser Formel zu prüfen — s. die folgende Abhandlung.

Analytische Untersuchungen der Nebenproducte bei der Knallquecksilberbildung wurden in der Hoffnung angestellt, bei Benutzung des Paraldehyds anstatt Alkohol und unter Berücksichtigung der von uns gefundenen günstigsten Mengenverhältnisse einen Einblick in den Reactionsmechanismus zu erhalten. Wir haben indessen diesen Weg als schwieriger und weniger aussichtsreich wieder verlassen und wollen von den Resultaten nur mittheilen, dass bei Anwendung von 30 g

Quecksilber und entsprechenden Mengen Paraldehyd und Salpetersäure in der Mutterlauge sich weder Oxalsäure, noch Glykolsäure nachweisen liess, die bei der complicirteren Reaction des Alkohols sich darin vorfinden<sup>1)</sup>. Es wurden aber kleine Mengen einer Substanz aus der sodaalkalischen Lösung ausgeäthert, die nach dem Verdunsten des Aethers als weisse Nadeln anscheinend rein zurückbleiben vom Schmp. 120°. Die Substanz ist frei von Stickstoff. Nach ihrer Verseifung mit alkoholischem Kali befindet sich eine Säure in Lösung, deren Calciumsalz in Essigsäure löslich ist. Weitere Forschungen gestattete die geringe Menge nicht. Die Untersuchung der flüchtigen Producte aus der Condensationsvorlage ergab Ameisensäure neben Essigsäure und Salpetrigsäure. Der Auszug der alkalischen Lösung mit Aether enthielt nichts.

Karlsruhe i. B., chemisches Institut der technischen Hochschule.

233. Lothar Wöhler: Die Molekulargrösse der Knallsäure. [Eingeg. am 20. März 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.]

Durch die Arbeiten<sup>2)</sup> von Steiner, Carstaujen und Ehrenberg, Divers und Kawakita, Scholl und Nef ist es zweifellos geworden, dass der lang umstrittenen Knallsäure die Formel  $(\text{CNOH})_x$  zukommt. Ist nun auch die monocarbene Formel  $\text{CNOH}$  durch neuere Arbeiten von Nei<sup>3)</sup> und R. Scholl<sup>4)</sup> recht gestützt, so ist doch auch nicht zu leugnen, dass die synthetischen Versuche von L. Wöhler und Theodorovits — s. die voranstehende Abhandlung — mehrder früher allgemein anerkannten<sup>5)</sup> dicarbonen Formel Steiner's,  $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ , entsprechen. Gegen die zweibasische Formel stehen folgende Gründe:

1. »Es giebt keine sauren knallsauren Salze<sup>6)</sup>«. Dasselbe Verhalten indessen zeigt auch die zweibasische Dithionsäure,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , und die wahrscheinlich ebenfalls zweibasische Hydroschwefligsäure,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ <sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Cloëz, Jahresber. 1852, 496.

<sup>2)</sup> Literatur s. bei R. Scholl: Entwicklungsgeschichte und kritisch experimenteller Vergleich der Theorien über die Natur der sogenannten Knallsäure und ihrer Derivate. (Habilitation. 1893 Zürich).

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 280, 303 [1894].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 3509 [1890]; 28, 2816 [1894]; 32, 3492 [1899] u. 34, 1442 [1901]

<sup>5)</sup> R. Scholl, Entwicklungsgesch. S. 65 u. Beilstein, I, 1456.

<sup>6)</sup> Nef, loc. cit.

<sup>7)</sup> Bernthsen, diese Berichte 38, 1056 [1905].