

glutarsäure-diäthylesters,  $C_2H_5OOC \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot COO \cdot C_2H_5$ , welcher unter 15 mm bei  $165^{\circ}$  als leicht bewegliche, stark basisch riechende Flüssigkeit destilliert.

0.1436 g Sbst.: 0.3240 g  $CO_2$ , 0.1302 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{34}O_4N_2$ . Ber. C 61.64, H 10.37. Gef. C 61.55, H 10.15.

Bei der Destillation des Tetraäthyldiamino-glutarsäure-esters, wahrscheinlich aber auch schon des Dibrom-glutarsäure-esters, scheint ebenso wie bei der Destillation des  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-adipinsäure-esters bereits eine partielle Umlagerung der ursprünglich einheitlichen *meso*-Form einzutreten, denn als wir den basischen Ester verseiften und die Tetraäthyldiaminosäure mit Alkohol behandelten, erhielten wir, wie in den vorbergehenden Beispielen, einen nicht hygroskopischen, in Alkohol schwer löslichen Teil (A) vom Schmp.  $222^{\circ}$  und einen in Alkohol löslichen, hygroskopischen Teil (B), der sich schon von  $213^{\circ}$  ab verflüssigte.

0.1292 (A), 0.1124 (B) g Sbst.: 0.2700, 0.2328 g  $CO_2$ , 0.1106, 0.0937 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{24}O_4N_2$ . Ber. C 56.90, H 9.55. Gef. C 57.01, 57.18, H 9.36, 9.33.

Die Hauptmenge des Dibrom-glutarsäure-esters geht bei der Umsetzung mit Diäthylamin in eine stickstoff-freie Substanz über, die beim Destillieren im Vakuum, nachdem kleine Mengen unverbrauchten Dibrom-esters bis  $200^{\circ}$  abgetrennt worden sind, sich von etwa  $210-270^{\circ}$  als dickes, rötlich gefärbtes Öl verflüchtigt und aus der sich beim Stehen in nicht unerheblicher Menge ein krystallisierter, bei  $52^{\circ}$  schmelzender Stoff absetzt: er ließ sich leicht als Pyromellitsäure-äthylester identifizieren. Der Rest besitzt sehr nahe die Zusammensetzung dieses Esters ( $C_{18}H_{22}O_8$ . Ber. C 59.00, H 6.05. Gef. C 58.94, H 5.77. Mol.-Gew. Ber. 366. Gef. 363) und dürfte noch sehr erhebliche Mengen davon enthalten. Daneben enthält er noch Bestandteile von ungesättigtem Charakter, darunter zweifellos den Dihydro-pyromellitsäure-ester, das Produkt des Bromwasserstoff-Austritts aus 2 Mol. Dibrom-glutarsäure-ester.

### 306. H. Kast und H. Selle: Über den angeblichen Krystallwasser-Gehalt des Knallquecksilbers.

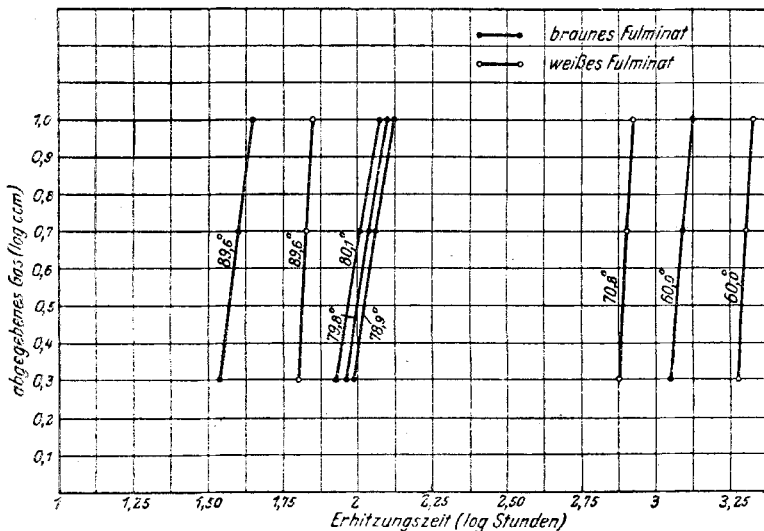
[Aus d. Abteil. für Sprengstoffe d. Chemisch-techn. Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 2. August 1926.)

In der Literatur findet man mehrfach die Ansicht vertreten, daß das Knallquecksilber  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalte. Man hat u. a. geglaubt, in diesem Gehalt die Ursache der Hygroskopizität des technischen Knallquecksilber-Kaliumchlorat-Satzes suchen zu müssen.

Abgesehen davon, daß ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Krystallwasser-Gehalt und Hygroskopizität nur insofern bestehen könnte, als das wasser-freie Produkt Krystallwasser aufzunehmen vermag, ist es auch vom sprengtechnischen Standpunkt unwahrscheinlich, daß im Knallquecksilber Krystallwasser vorhanden ist, weil dieses die Explosionswärme erniedrigen und damit die Sprengwirkung beeinträchtigen würde und auch sonst, wenn es nicht sehr fest gebunden wäre, Nachteile, besonders hinsichtlich der Lager-Beständigkeit des Knallquecksilbers, zur Folge hätte.

Auch aus den Zersetzungs-Kurven, die man beim Erhitzen des Knallquecksilbers auf höhere Temperaturen erhält<sup>1)</sup>, läßt sich ein Wasser-Gehalt nicht ableiten, da sich ein solcher durch Knickpunkte in den Kurven anzeigen müßte. Dies wird besonders deutlich bei logarithmischer Darstellung der Zersetzungs-Kurven, wobei gerade Linien ohne Knickpunkte erhalten werden. In der nachstehenden Kurventafel sind solche von Farmer mit weißem und braunem Knallquecksilber erhaltene Zersetzungs-Kurven nach Umrechnung in die logarithmischen Werte eingezeichnet.



Zersetzungscurven von braunem und weißem Knallquecksilber nach Farmer, in logarithmischer Darstellung.

Die Angabe über den Krystallwasser-Gehalt des Knallquecksilbers beruht auf Untersuchungen von Schischkoff<sup>2)</sup> und später Hoitsema<sup>3)</sup>, die aus einer Abweichung zwischen theoretischem und analytisch gefundenem Quecksilber-Gehalt von etwa 1.7% auf einen solchen Wasser-Gehalt schlossen. Es liegt auf der Hand, daß damit ein Beweis für das Vorhandensein von Wasser nicht erbracht ist, und daß die Abweichung viel eher einer Verunreinigung des Knallquecksilbers durch andere Quecksilbersalze, deren Menge in derselben Größenordnung liegt — sie würde bei einem technischen Produkt zu etwa 1.2% bestimmt —, zuzuschreiben ist.

Die Verunreinigungen des Knallquecksilbers bestehen, wie der eine von uns schon vor einer Anzahl von Jahren nachgewiesen hat, hauptsächlich aus Quecksilber (I)-chlorid<sup>4)</sup> und vermutlich auch Quecksilber (I)-oxalat. Jenes wird durch die bei der Herstellung des sogen. weißen Knallquecksilbers zugesetzte Salzsäure gebildet und ist die Ursache, weshalb die Titrationsmethode nach Brownson<sup>5)</sup> mit Natrium-thio-sulfat wegen der Bildung von Quecksilbersulfid in vielen Fällen versagt.

<sup>1)</sup> vergl. Farmer, Soc. **121**, 174 [1922].

<sup>2)</sup> Schischkoff, Petersb. Acad. Bl. **14**, 97 [1855]; A. **97**, 53 [1856].

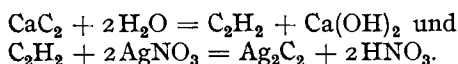
<sup>3)</sup> Hoitsema, Ph. Ch. **21**, 147 [1896].

<sup>4)</sup> Jahresber. Militärversuchsanstalt **13**, 85 [1908].

<sup>5)</sup> Chem. News **89**, 303 [1904]; Z. Ang. **1904**, 1489.

Allerdings bereitet die Bestimmung des Wassers in so kleinen Mengen, wie sie hier vorliegen, auf dem Wege der chemischen Analyse, d. h. durch Trocknen bei höherer Temperatur, Schwierigkeiten, weil bei dem großen Unterschied zwischen dem Molekulargewicht des Knallquecksilbers und des Wassers der Wasser-Gehalt nur 3% beträgt, und die anderen Verunreinigungen z. T. flüchtig und z. T. in ihrer Zusammensetzung unbekannt sind, besonders aber deshalb, weil schon bei etwa 80–90° eine Zersetzung des Knallquecksilbers innerhalb der für die Vertreibung des Wassers notwendigen Trockenzeit eintritt.

Wir haben daher versucht, die Reaktion mit Calciumcarbid zum Nachweis des Wassers dadurch auszunutzen, daß die in der Explosions-Bombe erhaltenen Zersetzungsprodukte des Knallquecksilbers auf Wasser-Gehalt untersucht wurden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calciumcarbid mußte das im Knallquecksilber vermutete Krystallwasser Acetylen freimachen, das beim Einleiten in eine Silbernitrat-Lösung eine Fällung von Acetylsilber hervorruft und so nachweisbar ist. Die Umsetzungs-Gleichung wäre demnach folgende:



Aus 2 Mol Wasser würde man also 1 Mol Acetylsilber erhalten oder aus 1 g Wasser 6.67 g Acetylsilber.

### Beschreibung der Versuche.

In einer Berthelotschen Verbrennungs-Bombe wurden 0.5 g Knallquecksilber und mehrere Gramm Calciumcarbid untergebracht. Durch die Bombe wurde über Phosphorperoxyd getrocknete Luft geleitet, bis sich kein Acetylen mehr nachweisen ließ. Dann wurden die Ventile der Bombe abgesperrt und das Knallquecksilber abgesprengt. Nach 3-tägigem Stehen wurden die in der Bombe enthaltenen Gase mit getrockneter Luft wieder aus der Bombe heraus durch Absorptionsgefäße mit angesäuerter Silbernitrat-Lösung geleitet. Es wurden auf diese Weise unregelmäßige und schwankende Werte gefunden, und zwar schien es hiernach, als ob Knallquecksilber tatsächlich Krystallwasser besäße.

Die Versuchsanordnung wurde infolgedessen noch etwas geändert, indem das Calciumcarbid vor dem Einbringen in die Bombe geglüht und die Bombe nach dem Schuß 6–7 Stdn. in ein Bad mit siedendem Wasser gesetzt wurde. Dann wurden die Gase wie vorher durch die Absorptions-Flüssigkeit geleitet und nachher das Acetylsilber getrocknet und gewogen.

Bei Versuchen mit Knallquecksilber und Bleiazid wurden keine Fällungen von Acetylsilber mehr erhalten.

Nun wurden Gegenproben ausgeführt, indem in die Bombe ein zugeschmolzenes Glasröhrchen mit krystallinischem, fein zerkleinertem Kupfersulfat, das 5 Mole Krystallwasser enthält, daneben 0.5 g Bleiazid eingesetzt wurde. Beim Schuß wurde das Glasröhrchen durch das Bleiazid zertrümmert, und nun konnte das Krystallwasser des Kupfersulfats auf das Calciumcarbid bei 6–7-stdg. Erhitzen auf 100° einwirken.

Aus einer Beigabe von 0.2465 g Kupfersulfat wurden 0.2950 g  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  erhalten, was einem Wasser-Gehalt von 0.442 g oder 17.9% entspricht, während  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  36.1% Krystallwasser enthält. Bei einem anderen Versuch mit 0.031 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  wurden

0.037 g  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  oder 0.0055 g  $\text{H}_2\text{O}$ , gleich 17.7 %  $\text{H}_2\text{O}$  gefunden. Das Kupfersulfat gibt also offenbar bei 100° erst etwa die Hälfte seines Krystallwassers ab.

Die Versuche wurden daher in der gleichen Weise mit Bariumchlorid als krystallwasser-haltiger Substanz wiederholt und je  $\frac{1}{2}$  g Knallquecksilber oder Bleiazid mit in die Bombe gegeben. Nach dem Schuß wurde die Bombe in siedender Kochsalz-Lösung 6 Stdn. auf 104–106° gehalten. Bei dieser Temperatur verdampft das Krystallwasser des Bariumchlorids vollständig.

Die zuvor durchgeführte Analyse des Bariumchlorids (Bariumsulfat-Wägung) ergab einen Wasser-Gehalt von 13.5 % und durch Trocknen bei 100° von 14.50 %, während es nach der Formel  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  14.75 % Krystallwasser enthalten sollte.

Nach zwei Sprengungen in der Bombe unter Beigabe von

|                 |  |
|-----------------|--|
| I. 0.2544 g     | II. 0.1234 g $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| wurden 0.2332 g | 0.1002 g $\text{Ag}_2\text{C}_2$ erhalten,         |
| was 0.0352 g    | 0.0150 g $\text{H}_2\text{O}$                      |

oder, auf Bariumchlorid bezogen, einem Krystallwasser-Gehalt von

|            |            |
|------------|------------|
| I. 13.75 % | II. 12.1 % |
|------------|------------|

entspricht.

Bei beiden Versuchen wurden etwa je 3 mg Wasser zu wenig gefunden. Es ist anzunehmen, daß dieser geringe Rest erst nach längerer Zeit auf das Calciumcarbid einwirkt.

In 0.1 g Bariumchlorid ist etwa die gleiche Menge Krystallwasser enthalten, wie in 0.5 g Knallquecksilber nach der Formel  $\text{Hg}(\text{CNO})_2 + 0.5 \text{H}_2\text{O}$  vorhanden sein müßte.

Da das Krystallwasser fast auf etwa 3 mg genau bestimmt werden konnte, so hätte bei dem Versuch mit Knallquecksilber allein das vorhandene Krystallwasser sich mindestens qualitativ nachweisen lassen müssen, da das nicht der Fall war, muß man annehmen, daß das Knallquecksilber kein Krystallwasser enthält.

Auch das Analysen-Ergebnis eines aus Cyankalium-Lösung umkrystallisierten Knallquecksilbers spricht für diese Tatsachen, indem dabei ein Quecksilber-Gehalt von 70.65 % (Theorie = 70.5 %) erhalten wurde. Für wasser-haltiges Knallquecksilber würden sich 68.3 % Quecksilber ergeben.

Zu diesem Zweck wurden 5 l destilliertes Wasser zur Vermeidung einer Oxydationswirkung des Luft-Sauerstoffs auf das Knallquecksilber gründlich ausgekocht und nach dem Abkühlen auf 50° etwa 9 g graues Knallquecksilber in Lösung gebracht. Die Lösung wurde dann schnell filtriert und in Kolben gefüllt, auf die ein in destilliertes Wasser hineinragendes Glasrohr aufgesetzt war, so daß beim Abkühlen keine Luft, sondern destilliertes Wasser nachgesaugt wurde. Das ausfallende Knallquecksilber war reinweiß und von feinkrystallinischer Beschaffenheit.

Mit diesem Produkt wurde der vorher beschriebene Versuch der Wasser-Bestimmung mittels Acetylen-Bildung, sowie die gewichts-analytische Quecksilber-Bestimmung wiederholt. Sowohl die fehlende Acetylen-Bildung als auch der ermittelte Quecksilber-Gehalt von 70.62 und 70.57 (statt theor. 70.47 %) beweisen, daß auch dieses Produkt sich in seiner Zusammensetzung nicht von dem technischen Knallquecksilber unterscheidet und ebenfalls kein Krystallwasser enthält.

Schließlich kann auch die Höhe der Wärmetönung bei der Explosion als Beweis für die Abwesenheit eines Wasser-Gehaltes herangezogen werden: Knallquecksilber, das  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthält, müßte eine

um etwa 3% geringere Explosionswärme ergeben als krystallwasser-freies, da es weniger eigentliches Knallquecksilber enthält. Weiterhin würde die Bindung des Krystallwassers eine positive Wärmetönung haben und die Explosionswärme auch um diesen Betrag verringert werden.

Diese Annahmen wurden nachgeprüft und sowohl aus Wasser als auch aus Cyankalium-Lösung umkrystallisiertes Knallquecksilber im Explosions-Calorimeter untersucht. Da die Meßfehler des Calorimeters 1% nicht überschreiten, müßte sich in der Explosionswärme beider Proben ein deutlicher Unterschied zeigen.

Die gemessenen Wärmetönungen waren von Probe 1 (aus Wasser umkrystallisiert):

$$\begin{array}{r} 451.5 \\ 455 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 451.5 \\ 455 \end{array}} \right\} 453.2 \text{ cal/g.}$$

Probe 2 (aus Cyankalium-Lösung umkrystallisiert):

$$\begin{array}{r} 439 \\ 445.5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 439 \\ 445.5 \end{array}} \right\} 442.3 \text{ cal/g.}$$

Da das Volumen der Bombe 14.5 ccm groß ist und die Luft in der Bombe etwa 3 ccm Sauerstoff enthält, verbrennt dieser 6 ccm Kohlenoxyd, was 18 cal in der Wärmetönung ausmacht. Die Korrektur beträgt somit bei den angewendeten 0.75 g Einwaage 24 cal pro Gramm.

Die Explosionswärmen sind daher von:

|                                    |                           |
|------------------------------------|---------------------------|
| Probe 1 .....                      | 429.3 cal/g               |
| Probe 2 .....                      | 418.3 cal/g               |
| technischem Knallquecksilber ..... | 429.5 cal/g <sup>6)</sup> |

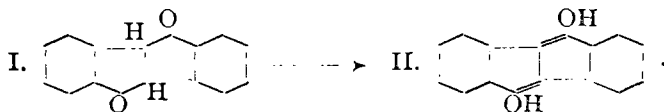
Die Explosionswärme des aus Wasser umkrystallisierten Knallquecksilbers ist demnach genau so groß wie die des von technischem Knallquecksilbers und größer als von solchem, das aus Cyankalium-Lösung umkrystallisiert ist.

Bei den analytischen Untersuchungen hat uns Hr. Dr. Metz in dankenswerter Weise unterstützt.

### 307. K. Brand, K. O. Müller und H. Kessler: Über 9-Chlor-12-alkoxyl-diphensuccindadiene-9.11. (XIII. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindien-Reihe).

(Eingegangen am 4. August 1926.)

Das farblose Diphensuccindandion-9.12 (I) wird von Alkalilauge mit orangeroter Farbe gelöst<sup>1)</sup>. Träger der Farbe dieser Lösungen sind sehr wahrscheinlich Alkalisalze des aus dem Diphensuccindandion-9.12 (I) durch Umlagerung entstandenen Dienols, also des 9.12-Dioxy-diphensuccindadiens-9.11 (II)<sup>2)</sup>:



<sup>6)</sup> Jahresber. Chem.-techn. Reichsanstalt 4, 92 [1924/25].

<sup>1)</sup> Roser, A. 247, 153ff. [1888].

<sup>2)</sup> K. Brand, Z. Ang. 37, 392 [1924]; K. Brand und O. Loehr, J. pr. [2] 109, 355 [1925].