

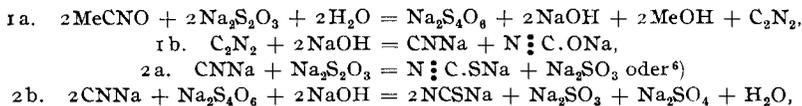
437. Lothar Wöhler und Al. Weber: Neue Salze der Knallsäure.[3. Mittel.¹⁾]; aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 3. September 1929.)

Wasserfreies Natriumfulminat, CNO_2Na , wurde vor langem²⁾ hergestellt, und durch Bestimmung seines Molekulargewichts und seiner Leitfähigkeit auf die Monomolekularität der Knallsäure, CNOH , geschlossen. Durch Schütteln mit der 10-fachen Menge an Amalgamen wurde nun aus jeweils 1–1,5 g Knallquecksilber ganz ähnlich — doch unter dem lösungsfähigeren trocknen Methyl- statt Äthylalkohol (20 ccm) — Kaliumfulminat gewonnen, Calcium-, Strontium- und Bariumfulminat nur mit einem Gehalt an Krystall-Alkohol. Das Magnesium- und Ammoniumsalz ließen sich nicht in festem Zustand gewinnen, nur als Doppelsalze mit Knallsilber sind sie erhalten worden.

Der Methylalkohol wurde zuvor durch Destillation über Bariumoxyd getrocknet. Das Schütteln wurde fortgesetzt, bis Zinnchlorür kein Quecksilber mehr erkennen ließ. Bei den Erdalkalifulminaten muß man zur Vermeidung von Polymerisation tiefe Temperaturen (–5 bis –15°) anwenden. Als Zwischenprodukte entstehen alkohol-lösliche Doppelfulminate. Die Filtration erfolgte im sauerstoff-freien Stickstoffstrom in gekühlten Äther hinein, der zuvor durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure bequem zu trocken ist. Die trocknen, in Methylalkohol unlöslichen Fulminate sind gegen Feuchtigkeit und Kohlensäure beständiger als die Doppelfulminate. Knallquecksilber wird durch Eingießen seiner gesättigten Lösungen in kaltem Ammoniak in gekühlte verd. Essigsäure umkrystallisiert. Die 10-proz. Amalgame wurden elektrolytisch aus Chloriden gewonnen, nur das 5-proz. des Kaliums unmittelbar aus den Komponenten.

Die Analyse wurde nach Philip³⁾ durch Lösen des Fulminats in überschüssigem Thio-sulfat und Rücktitration desselben mit Jod ausgeführt. Mit Thio-sulfat wird die Lösung alkalisch: Ein CNO' ist nur annähernd = 2 OH' , so daß diese letzte Reaktion analytisch nicht brauchbar ist. Ein CNO' ist aber jodometrisch genau = $\text{S}_2\text{O}_3''$. Bei längerer Einwirkungsdauer von Thio-sulfat sinkt die Alkalität, steigt der Jodverbrauch. Mehr ist allerdings über den Verlauf nicht bekannt⁴⁾. Im Sinne folgender Reaktionen⁵⁾:



entsteht in der langsam verlaufenden Reaktion 2 b aus Tetrathionat Jod verbrauchendes Sulfit unter Verminderung der Alkalität. Auch läßt sich in der Einwirkungs-Flüssigkeit von Knallnatrium auf Thio-sulfat-Lösung nach weiteren 12 Stdn. im gut verschlossenen Gefäß außer NaOH noch $\text{S}_4\text{O}_6''$ als Stannosalz nachweisen, SO_3'' , SO_4'' , $\text{N} \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} \text{CO}'$ und $\text{N} \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} \text{CS}'$ ⁷⁾.

1) 1. Mittel.: B. **38**, 1356 [1905]; 2. Mittel.: B. **50**, 586 [1917].2) L. Wöhler, B. **38**, 1356 [1905].3) Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **7**, 181 [1912]; C. **1912**, II 874.4) Heaven, Journ. Soc. chem. Ind. **37**, 143 [1918]; C. **1919**, II 703.5) s. Dissertat. Weber, Manuskript, Darmstadt 1920. Zum vollständigen Verlauf haben sich mindestens $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als notwendig erwiesen, woraus die Gleichung sich ergibt. Das Zwischenprodukt $\text{Na}_2\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ erhält man als Öl aus 5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 10 g $\text{H}_2\text{O} + 2,4$ g Knallquecksilber auf Zusatz von Alkohol.6) Gutmann, B. **39**, 509 [1906].

7) vergl. Dissertat. Weber, Darmstadt 1920 (Manuskript).

Nur Blausäure ist nicht mehr nachweisbar. Vielleicht entstehen auch Formhydroxamsäure und Formoxim unter der reduzierenden Wirkung des Thiosulfats: $2\text{CNOH} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \begin{matrix} \text{H} \\ \text{HO} \end{matrix} \text{C} : \text{N} : \text{OH} + \text{H}_2\text{C} : \text{N} : \text{OH}$. Es ist bekannt⁸⁾, daß Formoxim mit P_2O_5 Blausäure bildet. Tatsächlich beobachtet man beim Eindunsten der neutralisierten Lösung von Natriumfulminat und Thio-sulfat im Exsiccator über P_2O_5 starken Blausäure-Geruch.

Zur Ausführung werden etwa 0.3 g Fulminat in 50 ccm $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gelöst. Zusatz von Jodkalium (Philip) ist nur bei großen Krystallen wünschenswert. Mit Schwefelsäure wird schwach (Methylorange) angesäuert und mit $\frac{1}{10}$ -Jod und Stärke titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.00421 \text{ CNO}'$.

Für Knallquecksilber ist die Methode bei schneller Titration genau und auch unabhängig von den Konzentrationen. Die andern unlöslichen Fulminate, Silber- und Cuprofulminat, muß man zuvor durch Schütteln mit Zink-amalgam unter CH_3OH in eine alkoholische Zinkfulminat-Lösung verwandeln, von der dann ein aliquoter Teil zur Titration Verwendung finden kann.

Beschreibung der Versuche.

Natriumfulminat, CNONa.

Es wurde unter CH_3OH hergestellt.

0.1773, 0.2932, bzw. 0.2082, 0.1245 g Sbst.
CNONa. Ber. CNO' 64.62, Na 35.38. Gef. CNO 64.37, 64.45, bzw. Na 35.29, 35.32.

Die schon früher bestimmte Dichte ist 1.92. Die Dichte von Knallsilber ist merkwürdigerweise noch nicht in der Literatur verzeichnet. Pyknometrisch unter Benzol wurde sie von uns zu 4.09 bestimmt, die von Knallquecksilber ist nach Berthollet 4.42.

Kaliumfulminat, CNOK.

Man darf nicht zuviel Äther anwenden (auf 20 ccm CH_3OH nur etwa 150 ccm), um Alkoholat nicht mitzufällen. Die Fulminat-Lösung wird durch Polymerisation⁹⁾, ähnlich $\text{HCN}^{10)}$, rasch gelb. Die Alkali-Bestimmung erfolgte als Sulfat unter Zusatz von etwas HNO_3 . Das weiße feste Salz ist stark zerfließlich, also hygroskopischer als das Natriumsalz, in Alkohol und Aceton schwerer löslich, in Äther und Benzol unlöslich, genau wie Natriumfulminat, und wie dieses durch die Flamme mit sehr scharfem Knall explosiv. Beim Verdunsten der methylalkohol. Lösung erhält man schöne Krystallspeie.

0.1945, 0.2101, 0.1663 bzw. 0.1108, 0.2207 g Sbst.
CNOK. Ber. CNO' 51.79, K 48.22. Gef. CNO' 51.37, 51.48, 51.42, K 47.95, 48.08.

Die Dichte nach der Schwebemethode, in einer Mischung von Bromoform und Benzol bestimmt, ist 1.80.

Das Molekulargewicht von Kaliumfulminat wurde durch Gefrierpunkts-Erniedrigung des Wassers normal gefunden unter Berücksichtigung des van't Hoff'schen Faktors $i = 1 + (n - 1) \alpha$, wobei $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ durch Leitfähigkeits-Bestimmung festgestellt wurde.

Für Vol/Mol = 2.5, 4, 6.5, 8, 12 l ergab sich $i = 1.85, 1.88, 1.89, 1.91, 1.93$.

CNOK. Ber. Mol.-Gew. 81.1. Gef. Mol.-Gew. 79.5, 80.8, 79.5, 80.0, 78.3.

⁸⁾ Dunstan, Bossi, Journ. chem. Soc. London **73**, 360 [1898].

⁹⁾ Wieland, B. **42**, 1347 [1909].

¹⁰⁾ B. **12**, 2162 [1879]; Nef, A. **287**, 347 [1895].

Die Differenz der molekularen Leitfähigkeit $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ beträgt für CN.OK (15^0) nur 5.7 (für KCl (15^0) 6.4), für CN.OK (0^0) gar nur 1.0. Aus diesen Zahlen erhellt die Hydrolyse des Fulminats, mit welcher die große Leitfähigkeit der entstandenen Lauge parallel geht, so daß auch der Wert für α und damit für i etwas getrübt wird. Eindeutig aber bleibt die einfach molekulare Formel CNOK dennoch.

Auch Silberfulminat, CNOAg, ergibt in verd. (0.5-proz.) Anilin-Lösung als Lösungsmittel (16–20 g) das einfache Molekulargewicht, 144 und 143 anstatt 149.9. Im Gegensatz zu Knallquecksilber¹¹⁾ reagiert Knallsilber nicht mit Anilin, und beim Eingießen der Lösung in verd. Salpetersäure fällt das angewandte Knallsilber rein weiß und ohne jeden Gewichtsverlust wieder aus. Dagegen scheidet Knallsilber bei größerer Konzentration eine Additionsverbindung mit dem Anilin aus, wodurch bei mehr als 0.5% sich zu hohe Molekulargewichte ergeben, bei 2.5% bereits das doppelte, wenn man als molekulare Gefrierpunkts-Erniedrigung die versuchlich gefundene¹²⁾ 58.7, um noch 14% höher, wenn man die aus der Schmelzwärme geschlossene¹³⁾ 67.5 benutzt.

Die Anlagerungs-Verbindung CNOAg, $2C_6H_5.NH_2$ erhält man durch Sättigen bei 40^0 und langsames Abkühlen in 3–4 cm langen, spießförmigen Krystallen. Beim Eingießen in Äther bekommt man je nach der Temperatur etwas verschiedenen Anilin-Gehalt.

a) 0.3538, b) 0.2527 g Sbst. Gef. Ag a) 41.32, b) 36.16.

CNOAg, $C_6H_5.NH_2$. Ber. Ag 44.75. CNOAg, $2C_6H_5.NH_2$. Ber. Ag 32.10.

Versuche zur Gewinnung von Ammoniumfulminat durch Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lösung von Knallsäure oder durch doppelte Umsetzung von Bariumfulminat und $NH_4.NO_3$ in methylalkohol. Lösung ergaben nur stark gelb gefärbte, nicht explosive Substanzen, die zu hohem Gehalt an NH_4^+ und mit Thio-sulfat kein CNO' erkennen ließen, vielleicht infolge Polymerisation. Magnesiumfulminat erhält man wenigstens in Lösung durch vielstündiges Schütteln von 2 g Knallsilber und $CH_3.OH$ mit 5 g einer 60–70% Magnesium haltenden Legierung mit Kupfer, die sehr spröde und daher leicht zu pulvern ist. Die Trübung aber, die bei Einfließenlassen der Lösung in Äther entsteht, wird trotz Kühlung mit Ätherkohlenensäure schmierig-amorph.

Komplexes Ammonium-Silberfulminat $NH_4 [Ag(CNO)_2]$.

Aus einer Lösung von $NH_4.J$ in $CH_3.OH$ und Knallsilber entsteht beim Einfließenlassen der filtrierten Lösung in Äther das weiße, krystallisierte Salz, das auch in $C_2H_5.OH$ sich löst und weniger explosiv ist als Knallsilber.

0.0946 bzw. 0.1028 g Sbst.. Gef. Ag 51.14, NH_4 8.50.

$NH_4 [Ag(CNO)_2]$. Ber. Ag 51.39, NH_4 8.59.

Komplexes Magnesium-Silberfulminat, $Mg [Ag(CNO)_2]_2$.

Es wird analog mit $MgCl_2$ als weiße, wasser- und alkohol-lösliche Krystalle von heftiger Detonierbarkeit gewonnen. Gegen Licht ist es wie das komplexe

¹¹⁾ Steiner, B. 7, 1244 [1874], 8, 518 [1875].

¹²⁾ Gazz. chim. Ital. 27, 50 [1897].

¹³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 136, 947 [1903].

Ammoniumsalz unempfindlich, während reines Knallsilber ein wenig lichtempfindlich ist.

0.1452 g Sbst. Gef. Ag 52.59, Mg 5.86.

$Mg[Ag(CNO)_2]_2$. Ber. Ag 52.88, Mg 5.96.

Von den Erdalkali-Fulminaten entsteht das Calciumsalz am schnellsten, Barium-amalgam erfordert die längste Schütteldauer (für 1 g Knallquecksilber etwa 1 Stde.). Der Krystallalkohol (etwa 1 Mol.) kann durch Erwärmen ohne Zersetzung nicht entfernt werden. Die Identifizierung des $CH_3.OH$ geschah nach der Ausfällung des CNO' mit $AgNO_3$ durch Destillation über glühendes Kupferoxyd und Nachweis als Formaldehyd mit Phloroglucin: Rötung. Das Calcium- und Strontium-Salz fallen in Äther leicht ölig aus und werden erst sehr langsam fest zu weißen, heftig detonierenden Krusten, leicht löslich in Wasser. Bariumfulminat ist am beständigsten und nadlich gut krystallisiert. Die Lösung in $CH_3.OH$ hinterläßt sternförmige Krystalle. Die Analysen sind auf alkohol-freie Substanz berechnet, wie allgemein zweckmäßig bei Hydraten u. a., um unabhängig von deren schwankendem Gehalt zu sein, so daß Fulminatrest und Metall sich zu 100% ergänzen müssen. Der Alkohol-Gehalt aber wird als Restprozent von Fulminat und Metall angenommen.

Calciumfulminat, $Ca(CNO)_2 + CH_3.OH$.

I. 0.1172, 0.1602 g Sbst. Gef. Ca 32.53, 32.94, $CH_3.OH$ 19.15, 18.29. — II. 0.2360, 0.2038 g Sbst. Gef. CNO' 67.47, 67.06.

$Ca(CNO)_2 + CH_3.OH$. Ber. Ca 32.30, CNO' 67.70, $CH_3.OH$ 20.59.

Strontiumfulminat, $Sr(CNO)_2 + CH_3.OH$.

I. 0.1476, II. 0.2358 g Sbst. Gef. Sr 51.40, 51.52, $CH_3.OH$ 19.76, 13.14. — I. 0.1777, II. 0.2341 g Sbst. Gef. CNO 48.60, 48.48.

$Sr(CNO)_2 + CH_3.OH$. Ber. Sr 50.45, CNO 49.55, $CH_3.OH$ 16.75.

Bariumfulminat, $Ba(CNO)_2 + CH_3.OH$.

I. 0.1667, II. 0.1942, III. 0.1101 g Sbst. Gef. Ba 63.05, 62.75, 62.10, $CH_3.OH$ 7.35, 10.65, 8.29. — I. 0.1586, II. 0.2197, III. 0.1372 g Sbst. Gef. CNO 36.95, 37.25, 37.90.

$Ba(CNO)_2 + CH_3.OH$. Ber. Ba 62.05, CNO 37.95, $CH_3.OH$ 12.66.

Beim Erhitzen mit Benzol wird es unter Zersetzung gelb.

IV. 0.1138, 0.2280 g Sbst. Gef. Ba 64.80, CNO 35.20.

Die Lösung von Zinkfulminat in $CH_3.OH$ hinterläßt beim Verdunsten nur zink-reiche, fulminat-ärmere Salze mit etwa 2.5 Mol. $CH_3.OH$, die daher beim Entzünden auch nur verpuffen.

Komplexe Pyridin-Fulminate.

Unabhängig von der Wertigkeit ihrer Metalle, addieren die Fulminate meist 2 Mol. Pyridin zu gut krystallisierten und schwächer verpuffenden Verbindungen. Die des Knallquecksilbers und -bleis brennen nur ruhig ab. Mit Amalgam sind sie aus Knallquecksilber (je 3 g, gelöst in 21 ccm Pyridin) durch Schütteln zu gewinnen. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther und Benzol, sind sie durch Erwärmen auch in Pyridin-Lösung leicht zersetzlich und geben daher auch an Äther im Soxhlet-Extraktions-Apparat das Pyridin teilweise ab, anscheinend umso mehr, je höher das Atom-

volumen des Metalls ist, bei Knallquecksilber vollkommen, weniger bei Silber und Cadmium, noch weniger bei Zink und Kupfer. Gegen Feuchtigkeit und Kohlensäure sind sie wenig empfindlich.

$\text{Zn}(\text{CNO})_2$, 2 Pyridin.

I. 0.3873, II. 0.2416 g Sbst. Gef. Zn 44.27, 43.84, Pyridin 50.98, 51.00. — I. 0.2231, II. 0.2707 g Sbst. Gef. CNO 55.73, 56.16, Py 51.50.

$\text{Zn}(\text{CNO})_2$, 2Py. Ber. Zn 43.7, CNO 56.3, Py 51.5.

An Äther wird beim Schütteln gerade 1 Mol. Pyridin abgegeben. Die Verpuffung des sandigen Rückstandes ähnlicher Krystallform wird dadurch stärker.

0.2846 bzw. 0.2810 g Sbst. Gef. Zn 43.85, Py 34.91, CNO 56.15.

$\text{Zn}(\text{CNO})_2$, 1Py. Ber. Py 34.6.

Cu (I) CNO, 2 Pyridin.

Aus Kupfer-Drehspänen gewonnenes Amalgam ließ die Lösung leicht erhalten, die in Äther das voluminöse, gut krystallisierte komplexe Salz fallen ließ. Der Fulminatrest war hier erst nach Umwandlung in Zinkfulminat-Lösung zu bestimmen. Am Licht wird die graugrüne Farbe blaugrau. An Äther wird 1 Mol. Pyridin abgegeben (b).

a) 0.2549 g Sbst. Gef. Cu 60.15, Py 59.55. — 0.1180 g Sbst. Gef. CNO 39.85. — b) 0.2386 g Sbst. Gef. Cu 60.20, Py 43.00. — 0.2007 g Sbst. Gef. CNO 39.80.

CuCNO , 2Py. Ber. Cu 60.2, CNO 39.8, Py 60.0; CuCNO , 1Py. Ber. Py 42.8.

AgCNO , 1 Pyridin.

Durch Sättigen von Pyridin mit Knallsilber bei 60° und Abkühlen (a) wird es gewonnen, oder durch Einlaufenlassen der Lösung in Äther bei 18° (b). Bei starkem Rühren schon vermindert sich der Pyridin-Gehalt (c), bei niedriger Temperatur (—8°) erhöht er sich etwas (d). Die Krystalle wurden auf Filtrierpapier getrocknet und vor der Analyse eine Stunde im Exsiccator verwahrt.

a) 0.4975 g Sbst. Gef. Ag 72.05, Py 38.1. — 0.1829 g Sbst. Gef. CNO 27.95. — b) 0.2994, 0.1791 g Sbst. Gef. Ag 44.58, 44.84, Py 38.06, 37.70. — 0.2213 g Sbst. Gef. Ag 72.0. — 0.2533 g Sbst. Gef. CNO 28.0, Py 37.93. — c) 0.3182 g Sbst. Gef. Ag 45.25, Py 37.13. — d) 0.2348 g Sbst. Gef. Ag 72.08, Py 38.82. — 0.1492 g Sbst. Gef. CNO 27.92. AgCNO , 1Py. Ber. Ag 47.11, CNO 18.34, Py 34.55; AgCNO . Ber. Ag 71.97, CNO 28.03.

Es liegt daher möglicherweise eine krystallisierte Adsorptionsverbindung vor, die aber sehr leicht an Äther ihr Pyridin abgibt, wie auch aus AgCl , NH_3 das NH_3 schon bei Zimmer-Temperatur sich verflüchtigt, AgCl , Py aber bei 20° gar nicht mehr existiert¹⁴).

$\text{Gd}(\text{CNO})_2$, 2 Py.

Es wird gewonnen durch Eingießen des voluminösen Krystallbreis, der aus reinem Cadmiumfulminat¹⁵) mit Pyridin entsteht, in Äther, Absaugen und Trocknen (a, b). An Äther wird nach mehrstündigem Schütteln das Pyridin bis auf weniger als $\frac{1}{3}$ Mol. abgegeben (c). Das feinkrystalline

¹⁴) Varet, Bull. Soc. chim. France [3] 5, 848 [1891]; Weith, Ztschr. Chem. 1869, 380.

¹⁵) L. Wöhler und Martin, B. 50, 589 [1917].

gelbliche Salz verpufft leicht und scheint nach dem zu hohen Metallgehalt bereits etwas zersetzt.

a) 0.2488 g Sbst. Gef. Cd 57.25, Py 44.38. — 0.2872 g Sbst. Gef. CNO 42.75. —
b) 0.2204 g Sbst. Gef. Cd 57.24, Py 44.58. — 0.2373 g Sbst. Gef. CNO 42.76. — c) 0.2234 g
Sbst. Gef. Cd 58.88, Py 12.85. — 0.2393 g Sbst. Gef. CNO 41.12.

Cd(CNO)₂, 2Py. Ber. Cd 57.23, CNO 42.77, Py 44.62.

Hg(CNO)₂, 2 Py.

Die glimmer-ähnlich glänzenden Blättchen, beim Eingießen der Pyridin-Lösung von Knallquecksilber in Äther erhalten (a, b), verwittern schon bei Zimmer-Temperatur und geben an Äther ihr Pyridin vollständig ab (c).

a) 0.3685 g Sbst. Gef. Hg 70.45, Py 33.99. — 0.2079 g Sbst. Gef. CNO 29.55. —
b) 0.2868 g Sbst. Gef. Hg 70.52, Py 35.08. — 0.3594 g Sbst. Gef. CNO 29.48. — c) 0.2092 g
Sbst. Gef. Hg 69.03. — 0.3138 g Sbst. Gef. CNO 28.97.

Hg(CNO)₂, 2Py. Ber. Hg 70.42, CNO 29.58, Py 35.75.

Pb(CNO)₂, 2 Py (?).

Durch Schütteln mit Blei-amalgam unter Stickstoff, bis die klare Pyridin-Lösung (2 g Knallquecksilber + 20 g Pyridin) frei ist von Quecksilber, bildet sich das in Pyridin schwer lösliche, braune Salz, das vom Amalgambodensatz dekantiert, in Äther sich unlöslich abscheidet, beim Trocknen jedoch dunkelbraun wird, also eine chemische Veränderung erleidet. Wenn man aber den braunen Niederschlag zuvor auf 30–35° erwärmt und die Lösung erst durch ein Glasfilter in gekühlten Äther gießt, so erhält man weiße Flocken, die nach Sekunden schon gelb werden. Im Exsiccator verpufft das Salz schon einige Minuten, nachdem evakuiert war, regelmäßig, wobei der Deckel des Exsiccators hochgeschleudert wird, und feiner, glänzender Bleistaub sich abscheidet. Nur einmal unter sechs Versuchen wurde das Produkt trocken erhalten.

Pb(CNO)₂, 2Py. Ber. Pb 36.88, CNO 14.97, Py 48.15. Gef. Pb 58.75, CNO 6.14, Py 22.30.

Bei der Knallsäure-Bestimmung stört das entstehende Bleijodid nicht. Blei wurde als Sulfat, Pyridin hierbei aber direkt bestimmt nach dem Überreiben mit Natron in *n*/₁₀-Salpetersäure und Rücktitration mit *n*/₁₀-Natronlauge und Bromphenol-blau als Indicator, wobei Neutralität bei p_H = 4 angenommen wurde, wie mit PyNO₃ in Wasser sich zeigte. Aus dem großen Überschuß von Blei — nur 1/3 ist an Knallsäure gebunden — ergibt sich, daß nur 6.14 CNO' + 15.14 Pb + 19.75 Py = 41% Pb(CNO)₂, 2 Py mit kleinem Überschuß des langsam verdampfenden Pyridins vorhanden sind.

Danach ist also vermutlich eine Blei-Oxydation unter Verlust an Fulminatrest eingetreten.

Auch die Analyse des äther-feuchten Produktes wenige Minuten nach der Darstellung zeigt, daß auch dieses bereits weitgehend zersetzt ist, und nur 46 bzw. 63% seines Gesamtbleis an Knallsäure gebunden waren. Ihr Pyridin-Gehalt, auf den bestimmten CNO-Gehalt berechnet, ergibt für 1 Mol. Pb(CNO)₂: 1.34 bis 2.13 Mol. Py¹⁶⁾, so daß also auch hier 2 Mol. aufgenommen waren, die aber ebenfalls teilweise große Tension zeigen.

¹⁶⁾ Einzelheiten s. in Berthmann, Dissertat., Darmstadt 1927.

Die Alkali- und Erdalkali-fulminate zeigen, wie zu vermuten war, keine Komplexbildungs-Neigung zu Pyridin, sind auch darin unlöslich.

Die Entzündungs-Temperaturen¹⁷⁾ aller neuen, wie der bekannten Fulminate liegen für 10 mg Substanz bei 150—170°, d. h. dicht oberhalb entzünden sie sich bald¹⁸⁾, jedenfalls innerhalb 5 Min., die Alkalifulminate und die CH₃.OH-haltigen des Bariums und Strontiums schon um 20° tiefer. Durch Anlagerung von Pyridin wird die Entzündung ebenfalls um etwa 20° erniedrigt, bis auf die pyridin-ärmere und daher unverändert geliebene des Silbers, vielleicht daß bei den andern die oxydierende Wirkung des Knallsäure-Restes gegen Pyridin die Entzündung begünstigt.

438. Lothar Wöhler und A. Berthmann: Neue Salze der Knallsäure.

[4. Mittel.¹⁾; aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 23. September 1929.)

Technisches Knallquecksilber enthält stets mehr als 1% Verunreinigungen. Bei ihrer Untersuchung wurden komplexe Fulminate oder Cyanide darin vermutet²⁾. Die Konstitution der Blausäure erfährt Aufklärung bei Erkennung ihrer weitgehenden Analogie mit der Knallsäure. Die vorauszusehende Explosivität der Blausäure ist hierfür bereits bestätigt worden³⁾ und hat damit die Analogie beider Säuren⁴⁾ noch weiter erhöht. Die Darstellung komplexer Fulminate sollte die beiden Ziele zu erreichen helfen. In der dritten Mitteilung wurden dazu u. a. die Pyridin-Komplexe der Fulminate beschrieben. Von Liebig⁵⁾ ist Kalium-Silberfulminat, der entsprechende Ammonium- und Magnesium-komplex in der voranstehenden Mitteilung beschrieben. Von Schischkoff⁶⁾ sind die Doppelsalze des Knallquecksilbers mit Jodkalium und (ohne Analyse) mit Kaliumchlorid, von Steiner⁷⁾ die mit Cyankalium und Rhodankalium, von Nef⁸⁾ ein Natrium-ferro-fulminat analog dem gelben Blutlaugensalz dargestellt.

Als schwache Säure neigt die Knallsäure wie die Blausäure dazu, Komplexe zu bilden. Die leichte Löslichkeit des Knallquecksilbers in Cyankalium, in Natriumthiosulfat, Jodkalium, konz. Salpetersäure, Ammoniak, Anilin, Pyridin u. a., läßt darauf schließen. Es wurden neue definierte Doppelsalze des Knallquecksilbers hergestellt mit Na₂S₂O₃, KBr, NaCl, CaCl₂, MgCl₂, sowie Komplexe des Zinkfulminats und Manganfulminats mit NH₃, ferner Komplexsalze des Natrium- und Nickelfulminats, Kalium- und Kobaltfulminats, das Natrium-Platofulminat, Calcium-, Strontium- und Barium-Platofulminat, Natrium-Aurofulminat, Natrium-Palladofulminat, ferner zwei Typen von Natrium- und Strontium-Cuprofulminat, sowie Calcium- und Barium-Cuprofulminat und schließlich das Cupri-di-Cuprofulminat.

¹⁷⁾ Zahlen s. Dissertat. Weber, Darmstadt 1920.

¹⁸⁾ L. Wöhler und Martin, Ztschr. angew. Chem. **30**, 34 [1917].

¹⁾ 3. Mitteilung s. B. **62**, 2472 [1929].

²⁾ Die Veröffentlichung darüber erfolgt an anderer Stelle.

³⁾ L. Wöhler und Roth, Chem.-Ztg. **50**, 761, 781 [1926].

⁴⁾ Nef, A. **280**, 312, 334 [1894].

⁵⁾ Ann. Chim. **24**, 315 [1823].

⁶⁾ A. **97**, 55 [1856].

⁷⁾ B. **9**, 786 [1876].

⁸⁾ A. **280**, 334 [1894].