

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 Kobaltifulminats, 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].

Die Darstellung des Knallquecksilbers erfolgt nach L. Wöhlers Vorschrift⁹⁾. Die häufig benutzte wäßrige Natriumfulminat-Lösung gewinnt man durch Schütteln von 7 g Knallquecksilber unter 30 g Wasser mit 20 g 8-proz. Natrium-amalgam¹⁰⁾, bis kein Quecksilber mehr in der Lösung ist (SnCl₂-Probe). Die Lösung zur Trockne zu dunsten, ist gefährlich, schon durch die Selbsterwärmung beim Aufspritzen von Wasser trat einmal Explosion des trocknen Salzes ein.

Die analytischen Methoden waren aus Gründen der Sicherheit, aber auch der Stoff- und Zeitersparnis mikro-analytisch¹¹⁾. Die Handhabung erfordert gewisse Sicherheits-Maßregeln: im Exsiccator nur CaCl₂ oder P₂O₅, nie konz. H₂SO₄ wegen der Explosionsgefahr; zwischen Porzellanplatte und Gefäß sei eine Papierunterlage wegen der Reibung; Spitzen der Pinzetten und Zangen mit Papier bekleben, die Schiffe der Wägegläser ebenso, oder mit Collodium überziehen; keine Glasstöpsel-Flaschen z. B. bei Natriumfulminat-Lösung; bei Handhabung größerer Mengen: Handschuhe, Schutzbrille, langstielige Gefäßhalter.

a) 1. Knallquecksilber-Natriumthiosulfat, 2Hg(ONC)₂, Na₂S₂O₃.

Zu 20 g Na₂S₂O₃, in 40 ccm Wasser gelöst, gibt man 10 g Knallquecksilber und filtriert vom Bodensatz ab. Nach 24 Stdn. ist die Lösung zum Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt und auf Ton abgepreßt wird. Mit Wasser zersetzt sich das Doppelsalz in seine Komponenten. Die farblosen Blättchen (über CaCl₂ getrocknet) dunkeln in wenigen Tagen, beim Erhitzen verklümmen sie plötzlich ohne Knall.

2Hg(ONC)₂, Na₂S₂O₃. Ber. Na 6.33, S₂O₃ 15.39, Hg 55.2, ONC 23.08, Na₂S₂O₃ 21.72, Hg(ONC)₂ 78.28. Gef. (Prod. 1 und 2) Na 6.5, 6.8, S₂O₃ 15.6, 16.4, Hg 53.9, 53.3, ONC (ber. aus Hg) 22.5, 22.3, Na₂S₂O₃ 22.2, 23.2, Hg(ONC)₂ 76.4, 75.6.

Na₂S₂O₃ ist in kleinem Überschuß vorhanden und entstammt wasserhaltig der nicht auswaschbaren Mutterlauge. Der Hg-Gehalt ist infolge beginnender Zersetzung zu niedrig, das Doppelsalz daher durch das Zersetzungsprodukt etwas verunreinigt. Quecksilber wurde mikro-elektrolytisch bestimmt, Natrium als Na₂SO₄, S₂O₃'' als BaSO₄ nach der Oxydation mit Brom und Salzsäure. Die titrimetrische Fulminat-Bestimmung wird zu ungenau, da man nicht feststellen kann, wieviel überschüssiges und wieviel gebundenes Thiosulfat in der Substanz noch nicht durch Sekundärreaktion verändert worden ist.

2. Knallquecksilber-Natriumchlorid, Hg(ONC)₂, NaCl.

Eine gesättigte NaCl-Lösung wird bei 80° mit Knallquecksilber gesättigt und filtriert, worauf die perlmutterglänzenden Blättchen des Doppelsalzes sich abscheiden, die filtriert und auf Ton getrocknet werden, durch Wasser aber ebenfalls sich spalten. Über P₂O₅ getrocknet, sind sie haltbar und verklümmen beim Erhitzen ohne Knall.

Hg(ONC)₂, NaCl. Ber. NaCl 17.05, Hg 58.46, ONC 24.49, Hg(ONC)₂ 82.95. Gef. (3 Produkte) NaCl als Cl u. Na best. 19.0, 18.1, 16.9, Hg 54.7, 54.0, 54.4, ONC titrimet. 22.1-22.6, 22.5, Hg(ONC)₂ 74.8, 76.5, 76.0, Hg, nicht an ONC gebunden 2.0, 0.1, 0.7, H₂O 0.9, 1.0. — Summe 96.7, 95.7, 93.6.

Der Rest von etwa 6% Nicht-Doppelfulminat ist das von Liebig¹²⁾ beim langen Kochen mit Chloralkali gefundene Zersetzungsprodukt des Knallquecksilbers, das Salz der Fulminursäure, das nur 1/3 des Fulminat-Metallens enthält, und mit Thiosulfat nicht reagiert. Ihm ist auch die Hygroskopizität des Produktes zuzuschreiben, da weder NaCl noch auch

⁹⁾ Kast, Spreng- und Zündstoffe [1921], S. 412.

¹⁰⁾ A. 280, 307 [1894].

¹¹⁾ s. Dissertat. Berthmann, Darmstadt 1927.

¹²⁾ A. 95, 283 [1855]; s. a. A. 97, 55 [1856].

Knallquecksilber in reinem Zustande hygroskopisch ist. Auch enthält Knallquecksilber nicht etwa Krystallwasser¹³⁾. So ist nicht wohl wahrscheinlich, daß das Doppelsalz beider an sich hygroskopisch ist.

3. Knallquecksilber-Kaliumbromid, $\text{Hg}(\text{ONC})_2$, KBr.

Aus kalt gesättigter KBr-Lösung erhält man nach dem Aufkochen mit Knallquecksilber in sonst analoger Darstellung die farblosen, dünnen Blättchen ganz ähnlicher Eigenschaft. Das Verglimmen erfolgt hier mit starker Rauchentwicklung.

$\text{Hg}(\text{ONC})_2$, KBr. Ber. KBr 29.49, Hg 49.70, ONC 20.81, $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ 70.51.
Gef. (2 Produkte) KBr 31.1, 31.1, Hg 48.8, 48.8, ONC titrimetr. 19.2, 19.1, $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ 65.1, 64.8, Hg (nicht an ONC geb.) 3.0, 3.1, H_2O 0.8, 1.4, Summe 100.0, 100.4.

Hier sind nur 3% Nicht-Doppelfulminat, aber ebensoviel überschüssiges Quecksilber vorhanden, und die Gesamtsumme beträgt rund 100. Vielleicht ist daher hier dieser Quecksilber-Überschuß als Oxyd vorhanden, wozu nur weniger als $\frac{1}{4}$ % Sauerstoff genügt. Bei durchgreifender Umwandlung zu fulminursauem Kalium nach Liebig entsteht beim laugen Kochen tatsächlich Oxyd.

Analog hergestellte Doppelsalze des Chlorcalciums und -magnesiums sind blättchenförmige Krystalle ähnlicher Eigenschaften, die daher nicht besonders analysiert wurden.

b) Zinkfulminat — und ebenso Manganfulminat — ließen sich bisher nicht gewinnen. Beim Eindunsten der wäßrigen oder methylalkohol. Lösung¹⁴⁾ erhält man nur eine gelbe bis braune, glasige, stark zersetzte und lösungsmittel-haltige Masse. Da NH_3 im Knallquecksilber- und Knallsilber-Komplex wesentlich loser gebunden ist als etwa Pyridin — es bildet keine festen Verbindungen wie dieses¹⁴⁾ —, so wurde versucht, zu den beiden Salzen auf dem Wege über die festen Ammoniakate der beiden Fulminate durch Entziehung des Ammoniaks zu gelangen, allerdings vergeblich.

1. Zinkfulminat-Ammoniakat, $\text{Zn}(\text{ONC})_2$, 2NH_3 .

Eine Lösung von 7 g Knallquecksilber in 30 ccm 25-proz. Ammoniak wird mit Zink-amalgam¹⁴⁾ geschüttelt, bis sie frei von Quecksilber ist. Die schönen, farblosen Prismen, die sich schon gegen Reaktionsende, mehr noch beim Abkühlen abscheiden, werden abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Das Salz verpufft beim Erhitzen mit dumpfem Knall, in der Flamme verknistert es. Das NH_3 ist so fest gebunden, daß das Salz selbst beim Erhitzen auf 100° über P_2O_5 kaum Spuren verliert unter Gelbfärbung, so daß es nicht gelang, das reine $\text{Zn}(\text{ONC})_2$ daraus zu erhalten.

$\text{Zn}(\text{ONC})_2$, 2NH_3 . Ber. Zn 35.63, ONC 45.82, NH_3 18.55.

Gef. (2 Produkte) Zn 35.9, 35.8, ONC 45.7, 45.8, NH_3 18.3, 18.9.

Die Knallsäure wurde titrimetrisch, Zink als Zink-ammonium-phosphat, NH_3 durch Destillation bestimmt.

2. Manganfulminat-Ammoniakat, $\text{Mn}(\text{II})(\text{ONC})_2$, 2NH_3 .

Das analoge Mangansalz muß unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff im Stickstoffstrom hergestellt und ausgefällt werden. Erst äther-

¹³⁾ Berthmann, Dipl.-Arb. Darmstadt, Mai 1926, S. 15. — Kast und Selle, B. 59, 1958 [August 1926].

¹⁴⁾ Wöhler und Martin, B. 50, 591 [1917]; s. auch die 3. Mittel.

feucht darf es im Vakuum-Exsiccator getrocknet werden. 3 g Knallquecksilber werden in wasser-freiem, an NH_3 gesättigtem CH_3OH mit Manganamalgam¹⁵⁾ geschüttelt. Zuerst entsteht ein brauner Niederschlag, nach längerem Schütteln an der Kolbenwandung eine weiße Kruste. Nun wird sofort durch ein Glasfilter in ein Reagensrohr mit seitlichem Ansatz — für den Stickstoff — filtriert, das etwas Manganamalgam enthält. Durch weiteres Schütteln entsteht hier das reine Ammoniakat als weißes Pulver. Wenn der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, wird er durch den Ansatz auf ein zweites Glasfilter, aber auf ein Papierblättchen als Unterlage gebracht, abgesaugt — ohne Amalgam —, mit Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Das gelbe Salz riecht stark nach Ammoniak (Prod. I), das aber in 3 Tagen über H_2SO_4 im Vakuum sich nur bis auf 1.64 Mol. entfernen ließ (Prod. II). Es wird dabei infolge Zersetzung dunkelbraun und riecht nun nicht mehr. Der sofort analysierte Komplex enthält 4 Mol. (gef. 3.5) —, und es fehlt selbst ihm infolge Veränderung etwa 1% Mangan an dem aus der Fulminat-Bestimmung errechneten Betrag. Im Reagensrohr verpufft es beim Erhitzen mit dumpfem Knall.

$\text{Mn}(\text{ONC})_2, 2\text{NH}_3$. Ber. Mn 39.5, ONC 60.5, NH_3 19.68.

Gef. (2 Prod.) Mn 38.7, 40.8, ONC 61.3, 59.2, NH_3 30.3 (= 3.5 Mol.), 15.6 (= 1.64 Mol.).

Knallsäure wurde titriert, Mangan als Sulfat gewogen. Die Summe von CNO + Mn wurde gleich 100 gesetzt, um von dem schwankenden NH_3 -Gehalt unabhängig zu werden, der auf die angewandte Substanz bezogen wurde.

Vergeblich waren Versuche, mit den Metallamalgamen und auch feinstverteiltem Metallpulver — durch Reduktion der Oxyde erhalten — aus der Lösung von Knallquecksilber in ammoniakalischem CH_3OH die Ammoniakate des Eisen-, Nickel- und Kobaltfulminats zu erhalten. Bleiamalgam reagiert zwar mit der Knallquecksilber-Lösung, der graue Niederschlag aber, der nie frei ist von Quecksilber, verpufft nur schwach oder verglimmt gar und ist frei von Ammoniak. Das Ammoniakat ist also offenbar sehr unbeständig unter Zersetzung in nicht-explosive Stoffe.

c) Komplexsalze der Alkali- und Erdalkali-fulminate.

Die einfachen Cyanide sind meist amorphe, wenig definierte Stoffe, die Fulminate noch weniger beständig. Die komplexen Cyanide aber sind schön kristallisiert. So wurde versucht, die komplexen Fulminate zu gewinnen, und Ähnliches festgestellt.

1. $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{II})(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$ und wasser-frei.

Nickelfulminat ist nicht bekannt. Das Natrium-Nickelfulminat erhält man durch Versetzen der Natriumfulminat-Lösung (aus 7 g Knallquecksilber) mit so viel Nickelsulfat-Lösung, daß das entstehende $\text{Ni}(\text{OH})_2$ auch bei starkem Schütteln sich nicht mehr völlig löst. Man filtriert und dunstet über P_2O_5 im Vakuum bis zum dicken Krystallbrei ein, saugt ab, löst in wenig Wasser, läßt im Vakuum-Exsiccator kristallisieren und preßt zwischen Filterpapier ab. Die hellbraunen Nadeln verwittern an der Luft, sind in Wasser und Alkohol, nicht in Äther, löslich. Beim Erhitzen fliegt das Salz knisternd umher, wasser-frei detoniert es mit scharfem Knall. Die

¹⁵⁾ Elektrolytisch aus MnSO_4 -Lösung an einer Quecksilber-Kathode zu erhalten.

Komplex-Lösung läßt erst nach dem Zusatz von Essigsäure oder Ammoniak das Nickel-Ion mit Dimethyl-glyoxim erkennen und bestimmen.

$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 12.68, Ni 16.17, ONC 46.30, H_2O 24.85.
Gef. (3 Produkte) Na 12.2, 12.9, 12.8, Ni 16.3, 16.1, 16.1, ONC 46.6, 46.0, 46.4, H_2O 24.9, 25.0 (als Differenz), 24.7 (best.).

Nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure wurden Natrium und Nickel zusammen gewogen, Ni mit Dimethyl-glyoxim in Ammoniak gefällt; die Knallsäure wurde nach Philip titriert.

2. $\text{K}_5[\text{Co}_2(\text{III})(\text{ONC})_{11}] + 22\text{H}_2\text{O}$ und wasser-frei.

Ein Kobaltfulminat ist nicht bekannt. Das komplexe Kalium-Kobaltfulminat — das Natriumsalz ist als Folge großer Löslichkeit schwieriger rein zu gewinnen — erhält man ganz analog aus Kaliumfulminat-Lösung¹⁶⁾ und Kobaltosulfat-Lösung bis zur Trübung, Filtration und Eindunsten im Exsiccator. Die dunkelgrüne Anfangslösung wird alsbald durch den Luft-Sauerstoff zur braunen Kobalti-Lösung oxydiert. Die gelben Nadeln werden von der Mutterlauge durch Absaugen befreit und aus wenig Wasser umkristallisiert. Die Lösung zersetzt sich unter Erwärmung und Gasentwicklung, so daß schnelles Arbeiten notwendig wird. Auch das kristallisierte Salz wird nach wenigen Stunden grünlich durch Zersetzung. Das über P_2O_5 entwässerte ist längere Zeit haltbar, es detoniert leicht und heftig über der Flamme, das wasser-haltige knistert nur.

$\text{K}_5[\text{Co}_2(\text{ONC})_{11}] + 22\text{H}_2\text{O}$. Ber. K 25.19, Co 15.22, ONC 59.59, H_2O 33.80.
Gef. (2 Produkte) K 26.0, 25.5, Co 15.1, 15.1, ONC (berechn.) 60.2, 59.6, H_2O 33.9, 33.4.

In den abgerauchten Sulfaten wurde das Kobalt elektrolytisch bestimmt, die Knallsäure aus ihm berechnet, weil sie infolge Komplexität nicht direkt bestimmbar ist.

Ein analog formuliertes Cyanid hat Rosenheim¹⁷⁾ beschrieben. $\text{Ag}_5\text{Co}_2(\text{CN})_{10}\text{NO}_2 + 21\text{H}_2\text{O}$, wobei der ohnehin geringe Unterschied im Wasser-Gehalt vielleicht durch die Beimengung wasser-ärmerer Krystalle bedingt war, die er tatsächlich aus konzentrierten Lösungen erhielt.

3. $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{II})(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$ und wasser-frei.

Weder ein Platinfulminat, noch Komplexe 4-wertigen Platins ließen sich bisher erhalten. Das Natrium-Platofulminat entsteht in schönen, farblosen Nadeln, wenn man Natriumfulminat-Lösung (aus 3 g Knallquecksilber) mit 1 g Platinchlorür, frei von Chlorid¹⁸⁾, nach und nach versetzt, die Lösung erwärmt, von den Spuren Platinschwamm abfiltriert und im Vakuum-Exsiccator eindunstet. Sie verlieren leicht ihr Wasser und detonieren dann in der Flamme heftig, während wasser-haltig sie nur scharf knistern.

$\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. Pt 47.70, Na 11.42, H_2O 18.03.

Gef. (2 Produkte) Pt 47.2, 46.9, Na 11.3, 11.6, H_2O 17.6, 18.2.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Pt}$ wurden nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure gewogen, das Platin allein nach dem Herauslösen des Sulfats. Die komplexe Knallsäure ist direkt nicht titrierbar.

¹⁶⁾ Aus 3 g Knallquecksilber und Kalium-amalgam unter 5 g H_2O durch Schütteln erhalten, bis die Lösung frei von Quecksilber ist.

¹⁷⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **17**, 68 [1898].

¹⁸⁾ Aus H_2PtCl_6 durch mehrstündiges Erhitzen auf 180—200° gewonnen.

Beim Entwässern im Exsiccator werden die farblosen Nadeln dunkelrot, bei längerem Stehen an der Luft oder beim Erwärmen auf 80–100°, auch beim Befeuchten mit Alkohol, wieder farblos ohne weitere Gewichtsveränderung. Die rote wasser-freie Modifikation ist die unbeständige Zwischenstufe, die beim Entwässern irreversibel durchschritten wird. Auch der wasserhaltige Komplex kann in zwei unbeständigen Arten aus der Lösung entstehen, wie man beim Eindunsten eines Tropfens erkennen kann. Zu isolieren waren sie nicht. Zuerst entstehen am Rande hellgelbe Nadeln, bis von der Mitte lange, rötlichbraune Spieße in sie hineinschießen, die im auffallenden Lichte blau erscheinen, dichroitisch sind. Sie wandeln sich alsbald in die farblosen Krystalle des beständigen, oben beschriebenen Hydrats um, sind also vermutlich unbeständige Hydrate geringeren Wasser-Gehalts, da sie mit der anfangs stark übersättigten Lösung im Gleichgewicht waren. Auch die Hydrate der komplexen Cyanide des Platins weisen bekanntlich solchen krassen Farbenwechsel und auch Dichroismus auf.

4. $\text{Ca}[\text{Pt}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$ und wasser-frei.

Das Calcium-Platofulminat entsteht in schwerlöslichen, schwefelgelben Prismen beim Versetzen einer konz. Lösung von Natrium-Platofulminat mit CaCl_2 . Auch sie sind dichroitisch, im auffallenden Licht blau. Über P_2O_5 werden sie wasser-frei von dunkelgrüner Färbung mit bronzen-grünen Reflexen. Das wasserhaltige Salz leuchtet wie das analoge Cyanid unter Röntgen-Strahlen gelbgrün. In der Flamme verknistert es, wasserfrei detoniert es heftig und ist hygroskopisch.

$\text{Ca}[\text{Pt}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. Pt 39.57, Ca 8.12, H_2O 18.25. Gef. Pt 38.4, Ca 8.7, H_2O 17.8.

5. $\text{Sr}[\text{Pt}(\text{ONC})_4]$, wasser-frei.

Nach dem Mischen der gesättigten Natrium-Platofulminat-Lösung mit SrCl_2 -Lösung krystallisiert das wasser-freie, schwerlösliche Strontium-Platofulminat in dunkelroten Nadelbüscheln mit grünen metallischen Reflexen aus; in der Flamme explodiert es scharf.

$\text{Sr}[\text{Pt}(\text{ONC})_4]$. Ber. Pt 43.29, Sr 19.43. Gef. Pt 42.2, Sr 18.2.

Auch aus warmer Lösung entsteht das wasser-freie Salz. Stört man aber die Übersättigung durch Reiben mit dem Glasstab, so entstehen wasserhaltige, hellgelbe, fast farblose Krystalle mit schwachem blauen Oberflächenschiller, die jedoch so unbeständig sind, daß sie schon bei leichtem Druck zwischen Glasplatten oder Filterpapier ihr Wasser verlieren und blutrot werden. Unter Röntgen-Strahlen leuchten sie schwächer als das Calciumsalz.

6. $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{ONC})_4] + 3\text{H}_2\text{O}$ und wasserfrei.

Das analog gewonnene, schwer lösliche Barium-Platofulminat entsteht bei Störung der Übersättigung ebenfalls wasserhaltig, und zwar in farblosen, beständigen Prismen, die leicht an der Luft das Wasser verlieren. Gleich wasser-frei entsteht das Salz aus warmer Lösung, oder wenn man die Übersättigung nicht stört, in zinnoberroten Prismen mit blauem Schimmer im reflektierten Licht. Es leuchtet nur schwach auf im Röntgen-Licht und explodiert heftig in der Flamme.

$\text{Ba}[\text{Pt}(\text{ONC})_4] + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Pt 38.97, Ba 27.45, H_2O 9.74.
Gef. „ 38.9, „ 27.5, „ 9.3, 10.3.

Hier ist Barium und Platin auf wasser-freie Substanz berechnet, Wasser auf die Ausgangssubstanz.

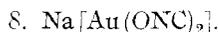


Ein Palladiumfulminat ist nicht bekannt. Zur Gewinnung des komplexen Natrium-Palladofulminats werden 10 ccm Natriumfulminat-Lösung (aus 2 g Knallquecksilber) mit 0.5 g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ versetzt und filtriert. Die dunkelbraune Lösung wird im Vakuum über P_2O_5 eingedunstet. Die farblosen Nadeln krystallisiert man aus warmem Wasser um. Sie sind unlöslich in Alkohol und geben leicht im Exsiccator ihr Wasser ab. Wasserhaltiges Salz verknistert scharf in der Flamme, wasser-freies detoniert heftig, ebenso wie durch den Hammerschlag.

$\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. Pd 25.97, Na 11.20, H_2O 21.93.

Gef. (2 Produkte) Pd 25.7, 25.8, Na 11.4, 11.3, H_2O 21.4, 21.4.

Na wurde als Sulfat, Pd nach der Reduktion in Wasserstoff bestimmt.



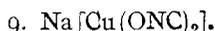
Ein Goldfulminat ist noch nicht bekannt. Das Natrium-Aurofulminat wird gewonnen, indem man aus 1 g Knallquecksilber Natriumfulminat darstellt und auf 50 ccm verdünnt, auf 60° erwärmt und tropfenweise mit AuCl_3 -Lösung versetzt bis zur bleibenden Trübung der dunkelbraunen Lösung. Beim Abkühlen scheiden sich die farblosen Blättchen mit Perlmutterglanz ab (Prod. I). Bei Zimmer-Temperatur wird die anfangs hellgelbe Lösung erst allmählich durch Reduktion dunkelbraun. Das Salz ist sehr wenig wasser-löslich und explodiert beim Erhitzen mit schärferem Knall als die anderen komplexen Fulminate. Es wird von kalter konz. Salzsäure und auch von Salpetersäure ($d = 1.4$) nur sehr langsam angegriffen.

Wegen ihrer auffallenden Beständigkeit gegen konz. Salpetersäure waren von Fulminaten bisher nur das Knallquecksilber und das Knallsilber im sog. Knallquecksilber-Prozeß, d. h. aus Alkohol und konz. Salpetersäure, darzustellen. Tatsächlich gelingt es nun auch, das Natrium-Goldfulminat so zu gewinnen. 10 ccm HNO_3 ($d = 1.4$) mischt man mit 15 ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96-proz.), gibt dazu 1 g $\text{NaNO}_2^{19)}$ und 5–10 Tropfen einer konz. AuCl_3 -Lösung. Nach wenigen Minuten tritt wie beim Knallsilber und Knallquecksilber stürmische Reaktion ein, und zugleich entstehen die beschriebenen Blättchen von Natrium-Aurofulminat (II).

$\text{Na}[\text{Au}(\text{ONC})_2]$. Ber. Au 64.79, Na 7.56. Gef. (2 Produkte) Au 64.2, 63.8, Na 7.8, 7.7.

Komplexe Kupferfulminate.

Das Cuprofulminat ist bereits bekannt²⁰⁾. Von seinen Komplexen wurden nun zwei Typen gewonnen, $\text{Me}^1\text{Cu}^1(\text{ONC})_2$ und $\text{Me}^1\text{Cu}^1(\text{ONC})_3$.



Das Natrium-Cuprofulminat vom ersten Typ erhält man als wasser-freies, farbloses, schwer lösliches Krystallmehl, indem man 50 ccm Natriumfulminat-Lösung (aus 2.9 g Knallquecksilber) auf 80° erwärmt, mit 1 g Cu_2Cl_2 versetzt, heiß filtriert und abkühlt. Aus heißem Wasser läßt es sich um-

¹⁹⁾ L. Wöhler, B. 38, 1358 [1903].

²⁰⁾ L. Wöhler, B. 50, 591 [1917].

krystallisieren. In der Flamme, beim Erhitzen im Reagensglas und auf dem Ambos detoniert es heftig.

$\text{Na}[\text{Cu}(\text{ONC})_2]$. Ber. Cu 37.70, Na 13.67, ONC 48.63.

Gef. (2 Produkte) Cu 37.6, 37.7, Na 13.4, 13.7, ONC 49.0, —.

Kupfer wurde mikro-elektrolytisch²¹⁾, Natrium als Sulfat bestimmt, die Knallsäure aus einer Kohlenstoff-Bestimmung berechnet, die halb-mikroanalytisch ausgeführt wurde²²⁾.

10. $\text{Sr}[\text{Cu}_2(\text{ONC})_4] + 2\text{H}_2\text{O}$.

Das Strontium-di-Cuprofulminat des gleichen Typs wurde wasserhaltig in mikroskopisch kleinen, farblosen Krystallen erhalten, indem Strontiumfulminat-Lösung (aus 1 g Knallquecksilber in 10 ccm Wasser durch Schütteln mit Strontium-amalgam²³⁾ gewonnen) mit 0.5 g Cu_2Cl_2 versetzt, erhitzt, filtriert und abgekühlt wurde. Es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, zersetzt sich aber dabei teilweise unter Abgabe kleiner Mengen $\text{Sr}(\text{ONC})_2$, wodurch zugleich die Kupfer-Werte des Umkrystallisierten sich etwas erhöhen, so daß Prod. I 3.2% CuONC als Überschuß über den Komplex enthält, Prod. II 3.4%, III 4.3%. Auffälligerweise verliert das Salz sein Wasser im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 nicht oder schwer, ähnlich allen folgenden Komplexen des Cuprofulminats. Damit hängt wohl zusammen, daß es trotz des Wasser-Gehalts durch Schlag und Flamme heftig detoniert.

$\text{Sr}[\text{Cu}_2(\text{ONC})_4] + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 30.35, Sr 20.90, ONC 40.16, H_2O 8.59.

Gef. (3 Produkte) Cu 31.7, 31.0, 30.9, Sr 20.5, 20.0, 19.5, ONC 42.0, —, —, H_2O 10.1, —, —.

Auch hier wurden ONC und H_2O durch halb-mikroelementaranalytische Verbrennung mit PbCrO_4 bestimmt und wohl dadurch weniger genau gefunden.

11. $\text{Cu}(\text{II})[\text{Cu}(\text{I})_2(\text{ONC})_4] + 2\text{H}_2\text{O}$.

Das Cupri-di-Cuprofulminat entsteht aus der bei 30—40° gesättigten Natrium-Cuprofulminat-Lösung mit überschüssiger konz. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. Die hellgrünen, glänzenden Blättchen, die schwer löslich sind, werden mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet.

$\text{Cu}_3(\text{ONC})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 48.31, ONC 42.56, H_2O 9.13.

Gef. (2 Produkte) Cu 48.6, 48.7, ONC 42.0, 42.0, H_2O 9.6, 8.8.

Mit Natriumbicarbonat wird nur $\text{Cu}(\text{II})$ als grünes Carbonat gefällt, während $\text{Cu}(\text{I})$ im Filtrat nach Zusatz von Salpetersäure elektrolytisch bestimmbar wird. Das atomare Verhältnis ist der Formel $\text{Cu}(\text{II})(\text{Cu}(\text{I})\text{ONC} + \text{H}_2\text{O})_2$ gemäß 1:2, wobei als Folge langsamer Selbstzersetzung durch Oxydation der Wert für $\text{Cu}(\text{II})$ etwas zu hoch, der für $\text{Cu}(\text{I})$ zu niedrig wird.

$\text{Cu}(\text{II})[\text{Cu}_2(\text{I})(\text{ONC})_4] + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. $\text{Cu}(\text{II})$ 16.10, $\text{Cu}(\text{I})$ 32.21.

Gef. (2 Produkte) $\text{Cu}(\text{II})$ 17.6, 17.9, $\text{Cu}(\text{I})$ 31.7, 31.4.

Selbst beim Erhitzen auf 80° entweicht das Wasser nicht und hat daher auch nur geringeren phlegmatisierenden Einfluß auf die explosiven Eigenschaften des Kupferfulminats; denn das Salz explodiert, wie auch das Strontiumsalz, heftig, während die zuvor beschriebenen wasserhaltigen Fulminate nur verknisternd umherfliegen. Seine Initialwirkung ist ein wenig

²¹⁾ Pregl, Quantitat. organ. Mikro-analyse [1917], S. 142.

²²⁾ Etwa in der von Berl, Schmidt und Winnacker, B. 61, 83 [1928], beschriebenen Varianten.

²³⁾ Elektrolytisch an einer Hg-Kathode aus SrCl_2 -Lösung zu erhalten.

geringer als die von Bleiazid und Knallquecksilber — wohl auch infolge geringerer Ladedichte —, seine Anfangsbeschleunigung aber ist sehr groß, so daß < 2 cg zur Initiierung von 0.6 g Nitro-pentaerythrit unter 250 kg/qcm Ladedruck genügen, ähnlich dem Bleiazid, während vom Knallquecksilber 16 cg benötigt werden. Zur Initiierung von Trotyl liegt der Wert zwischen dem der beiden bekannten Initialstoffe. Die gelegentlichen Explosionen — in der Nähe von Knallquecksilber-Betrieben — von in der Erde vergrabenen Ausschuß-Knallquecksilber, das sich bekanntlich dort nicht verändert, gewöhnlich zusammen mit Ausschuß-Sprengkapseln in Kupferhülsen, sind vermutlich auf die Bildung des recht reibungs-empfindlichen Cupri-cuprofulminats zurückzuführen, das sich auch sonst bei Feuchtlagerung dieser Sprengkapseln in der Grube als grüne Schicht an denselben bilden kann und so zur Explosionsgefahr bei alten Beständen von Knallquecksilber-Kapseln wird.



Dieses Dinatrium-Cuprofulminat vom zweiten Typus der komplexen Kupferfulminate wird ähnlich dem des ersten Typs gewonnen, nur in konz. Natriumfulminat-Lösung (aus 3 g Knallquecksilber in 10 ccm Wasser), ohne Erwärmung und mit nur etwa der Hälfte (0.6 g) Cu_2Cl_2 . Dies löst sich, und beim Eindunsten im Vakuum krystallisieren die farblosen Nadeln, die am Licht bläulich werden. Es ist leichter löslich und schwieriger detonierbar als das wasser-freie des ersten Typs, explodiert aber im Reagensrohr beim Erhitzen mit scharfem Knall. Im Vakuum über P_2O_5 entweicht das Wasser auch in Wochen nicht.

$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{ONC})_3] + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 21.95, Na 15.89, ONC 43.50, H_2O 18.66.
Gef. (2 Produkte) Cu 22.2, 22.1, Na 15.9, 15.9, ONC 43.0, 43.1, H_2O 18.4, 18.2.

Natrium wurde wieder als Sulfat, Kupfer mikro-elektrolytisch, ONC und Wasser elementaranalytisch bestimmt.



Ganz analog wie das Dinatriumsalz wird das Calcium-Cuprofulminat aus 90 ccm Calciumfulminat-Lösung — entsprechend 3 g Knallquecksilber und überschüssigem Calcium-amalgam²⁴⁾ — mit Überschuß an Cu_2Cl_2 gewonnen, indem man aber auf 30–40° erwärmt, dann abfiltriert und im Vakuum eindunstet. Die Lösung zersetzt sich, daher werden die großen, farblosen Krystalle aus lauwarmem Wasser unter Zusatz von Tierkohle zur Entfärbung umkrystallisiert. Auch hier ist das Wasser fest gebunden, so daß nach 8 Tagen im Vakuum über P_2O_5 von den 3 Molen noch 0.86 Mol. (5.5%) blieben.

$\text{Ca}[\text{Cu}(\text{ONC})_3] + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 22.41, Ca 14.13, Gef. Cu 23.1, Ca 14.0.

Das Salz verpufft in der Flamme mit roten Kupfer-Nebeln, durch kräftigen Hammerschlag detoniert es.



Das Strontium-Cuprofulminat wird aus Strontiumfulminat-Lösung gewonnen, die sich aus 2 g Knallquecksilber durch Schütteln mit Strontium-

²⁴⁾ Durch Verreiben frisch abgedrehter Calciumspäne mit Quecksilber.

amalgam unter 20 ccm Wasser ergibt, indem man sie in der Kälte sättigt mit Strontium-di-Cuprofulminat (unter Nr. 10 beschrieben) und im Vakuum eindunstet. Die großen, farblosen Prismen trocknet man kurz an der Luft. Über P_2O_5 entweichen im Vakuum in 8 Tagen erst 4.5 Mol. Wasser (21 von 28%).

$Sr[Cu(ONC)_3] + 6H_2O$. Ber. Cu 16.50, Sr 22.73. Gef. (2 Produkte) Cu 16.8, 17.0, Sr 23.3, 23.4.

Das Strontium wurde, wie oben das Calcium, als Sulfat bestimmt.

15. $Ba[Cu(ONC)_3] + 4H_2O$.

Barium-Cuprofulminat stellt man aus Bariumfulminat-Lösung dar (aus 4 g Knallquecksilber unter 10 ccm Wasser durch Schütteln mit Bariumamalgam²⁵⁾ erhalten) und überschüssigem Cu_2Cl_2 , das abfiltriert wird vor dem Eindunsten der Lösung im Vakuum. Die großen Prismen werden (ev. unter Zusatz von Tierkohle) aus Wasser umkrystallisiert. Über P_2O_5 waren im Vakuum vom Wasser-Gehalt selbst nach 14 Tagen erst 15.7% abgegeben von 18%. Sein explosives Verhalten, ebenso wie das des Strontiumsalses, ist dem bei der Calciumverbindung beschriebenen gleich.

$Ba[Cu(ONC)_3] + 4H_2O$. Ber. Cu 15.95, Ba 34.41, ONC 31.59, H_2O 18.05.

Gef. (2 Produkte) Cu 16.0, 16.0, Ba 34.3, 34.4, ONC 31.1, —, H_2O 18.2, —.

Barium wurde, ebenso wie Strontium und Calcium, als Sulfat bestimmt, Fulminat und Wasser elementaranalytisch.

Fulminate und Cyanide.

Wenn man Knallsäure, C:N.OH, und Blausäure C:N.H, oder einen Teil derselben²⁶⁾, gleicherweise als Glieder der Isocyanreihe betrachtet, so werden ihr ähnlicher Geruch²⁷⁾, ihre Giftigkeit mit ähnlichen Symptomen, ihre Neigung zur Polymerisation, ihre Explosions-Fähigkeit²⁸⁾, ihre ähnliche Säure-Stärke²⁹⁾ erklärlich. Auch das Mercuricyanid muß die Isoform der Bindung C:N. besitzen, da es wie andere Stoffe dieser Atombindungen — die Isonitrile²⁸⁾ — explosiv ist³⁰⁾, und auch sonst in den Eigenschaften dem Knallquecksilber weitgehend ähnelt. Beide sind in Lösung kaum dissoziiert, sie lagern beide Pyridin an, NH_3 , NO_3H , CNK, Alkalihalogenide u. a. Beim Knallquecksilber sind die Restvalenzen wesentlich schwächer, so daß die Verbindungen mit NH_3 und HNO_3 nicht isoliert, nur an der auffallenden Löslichkeit erkennbar sind. Die schwer löslichen Silbersalze beider lösen sich in KCN und bilden mit Säure leicht das Silbersalz zurück. Auch sonst ist in Vorstehendem mannigfach hingewiesen auf die Ähnlichkeit von Cyaniden und Fulminaten, ihre geringe Beständigkeit, die Neigung zur Komplexbildung, auf das Natrium-Ferrofulminat, das mit Schwermetallsalzen wie das Blutlaugensalz höhere Komplexsalze erzeugt. Nun zeigt sich weiter die Ähnlichkeit in den Alkali- und Erdalkali-Komplexen beider Säuren beim Nickel(II), Kobalt(III), Platin(II), Palladium(II), Gold(I) und Kupfer(I), wobei besonders auffällt die Ähnlichkeit der Komplexe des Goldes und Platins

²⁵⁾ Elektrolytisch aus gesättigter Bariumchlorid-Lösung an einer Hg-Kathode bei der hohen Stromdichte von 4 Amp/qcm.

²⁶⁾ Zur Tautomerie auch der Knallsäure s. Palazzo, C. 1913, I 1101.

²⁷⁾ Nef, A. 280, 305, 312 [1894]; Schischkoff, Ann. Suppl. 1, 109 [1832].

²⁸⁾ L. Wöhler und Roth, l. c.

²⁹⁾ L. Wöhler, B. 38, 1356 [1905].

³⁰⁾ L. Wöhler, Ztschr. angew. Chem. 35, 548 [1922].

in Löslichkeit, Dichroismus, prächtiger Farbe und Farbenwechsel bei Isomerie und Hydratisierungswechsel, auffallendem Metallglanz und Bronceschiller mancher Komplexe und in der Leuchtfähigkeit unter dem Einfluß der Röntgen-Strahlung. Gerade diese letztere weist auf die Struktur-Ähnlichkeit der Salze beider Säuren hin.

Zusammenfassung.

1. Es wurden neue Doppel- und Komplexsalze hergestellt von der Zusammensetzung:

$2\text{Hg}(\text{ONC})_2, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $\text{Hg}(\text{ONC})_2, \text{NaCl}$; $\text{Hg}(\text{ONC})_2, \text{KBr}$; $\text{Zn}(\text{ONC})_2, 2\text{NH}_3$; $\text{Mn}(\text{ONC})_2, 2\text{NH}_3$; $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{ONC})_4]$; $\text{K}_5[\text{Co}_2(\text{III})(\text{ONC})_{11}]$; $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{ONC})_4]$; $\text{Ca}[\text{Pt}(\text{ONC})_4]$; $\text{Sr}[\text{Pt}(\text{ONC})_4]$; $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{ONC})_4]$; $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{ONC})_4]$; $\text{Na}[\text{Au}(\text{ONC})_2]$; $\text{Na}[\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_2]$.

Ferner an krystallwasser-haltigen Verbindungen:

$\text{K}_5[\text{Co}_2(\text{III})(\text{ONC})_{11}] + 22\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}[\text{Pt}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{ONC})_4] + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_2, \text{H}_2\text{O}]_2$; $\text{Cu}(\text{II})[(\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_2, \text{H}_2\text{O})_2]$; $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_3] + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}[\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_3] + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_3] + 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_3] + 4\text{H}_2\text{O}$.

2. Das Natrium-Aurofulminat wurde auch aus Alkohol und konz. Salpetersäure nach dem Knallquecksilber-Prozeß erhalten.

3. Es wurde auf die große Ähnlichkeit der neuen Fulminate mit den entsprechenden Cyaniden hingewiesen, welche die analoge Atombindung der Isocyangruppe in den Cyaniden nahe legt.

439. Heinz Ohle und Heinz Erlbach: Modellversuche zur Theorie der alkoholischen Gärung, II.: Die Oxydation der Monoaceton-3.6-anhydro-*d*-glucose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. September 1929.)

Nachdem in der I. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ gezeigt worden war, daß das Kaliumsalz der β -Diaceton-fructose-schwefelsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung unter gleichzeitiger Umlagerung das Trikaliumsalz I liefert, welches bei der Spaltung mit verdünnter Mineralsäure nach der 2. Vergärungsform von Neuberg in Methyl-glyoxal, Glykolsäure, CO_2 , Aceton und Schwefelsäure zerfällt, war die Frage zu prüfen, ob sich auch Derivate der Glucose auffinden lassen, die ein ähnliches Verhalten zeigen. Wir haben für derartige Versuche zunächst die 1.2-Monoaceton-3.6-anhydro-*d*-glucofuranose (II) gewählt, die dafür geradezu prädestiniert erscheint, insofern als sie nur eine freie Hydroxylgruppe enthält, und zwar gerade in der bevorzugten Position 5. Außerdem leitet sie sich von demjenigen Glucose-Typus ab, der nach Ansicht vieler Biochemiker im Organismus besonders reaktionsfähig sein soll.

Diese Substanz, deren Darstellung bereits früher beschrieben worden ist²⁾, wird von Kaliumpermanganat-Lösung schon bei Zimmer-Temperatur — allerdings langsam — angegriffen. Die Vorversuche, die nach demselben Prinzip wie in der ersten Mitteilung angestellt wurden, ergaben, daß auch

¹⁾ H. Ohle und Johanna Neuscheller, B. **62**, 1651 [1929].

²⁾ H. Ohle, L. v. Vargha und H. Erlbach, B. **61**, 1211 [1928].