

Wolfgang Beck, Peter Swoboda, Klaus Feldl und R. Stuart Tobias\*)

## Eigenschaften und IR-Spektrum der Knallsäure HCNO

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. November 1970)

Die nicht explosive Knallsäure ist eine wesentlich stärkere Säure als HCN ( $pK_a \leq 5$ ; 25°); ihre Säurestärke ist vergleichbar mit der von  $\text{HN}_3$ . Die Infrarotspektren von gasförmigem HCNO und DCNO wurden aufgenommen; die Zuordnung der Absorptionen wird durch eine Normalkoordinatenanalyse gestützt. Die Kraftkonstanten des linearen Formonitriloxid-Moleküls  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$  werden mit denen ähnlicher Moleküle verglichen. Die isosteren Verbindungen HCNO und  $\text{N}_2\text{O}$  zeigen sehr ähnliche Valenzkraftkonstanten.

### Properties and Infrared Spectrum of Fulminic Acid, HCNO

The non-explosive fulminic acid is a considerably stronger acid than HCN ( $pK_a \leq 5$ ; 25°); its acid strength is similar to that of  $\text{HN}_3$ . Infrared spectra of both HCNO and DCNO in the gas phase were determined; the assignment of the absorption bands is supported by the results of a normal coordinate analysis. The force constants for the linear formonitrile oxide  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$  are compared with those for related linear molecules, and the bonding in HCNO is discussed. The isosteric molecules HCNO and  $\text{N}_2\text{O}$  have very similar valence force constants.

Mit der Knallsäure haben sich seit 170 Jahren viele Chemiker beschäftigt. Wir finden die Namen *Berthollet*, *Gay-Lussac*, *Liebig*, *Thénard*, *Dumas*, *E. Davy*, *Berzelius*, *Kekulé*<sup>1)</sup>; erst *I. U. Nef*<sup>2)</sup> konnte für die Knallsäure die monomere Formel CNOH aufstellen. *H. Wieland* klärte — im damaligen Münchener Chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften — die Bildung der Fulminate aus Alkohol und Salpetersäure auf und untersuchte vor allem die Polymerisationsreaktionen der Knallsäure<sup>3)</sup>; *Wieland*<sup>4)</sup> konnte zeigen, daß die Knallsäure als solche existenzfähig und mit Äther destillierbar ist. Die Knallsäure wurde seither im allgemeinen als Oxim des Kohlenmonoxids  $\text{C}\equiv\text{N}-\text{OH}$  aufgefaßt, obwohl — nach den Arbeiten von *A. Quilico* und *R. Huisgen*<sup>5,6a)</sup> — die Polymerisations- und insbesondere die 1.3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen<sup>5,6a)</sup> mit Alkinen und Alkenen auf die tautomere „Blausäureoxid“-

\*) Department of Chemistry, Purdue University, Lafayette, Indiana 47907.

1) Zur Geschichte der Knallsäure, vgl. *H. Wieland*, „Die Knallsäure“, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XIV, S. 385, Enke Verlag, Stuttgart 1909.

2) *I. U. Nef*, Liebigs Ann. Chem. **280**, 303 (1894).

3) *H. Wieland*, *A. Baumann*, *C. Reisenegger*, *W. Scherer*, *J. Thiele*, *J. Will*, *H. Haussmann* und *W. Frank*, Liebigs Ann. Chem. **444**, 7 (1925); zusammenfassende Darst. der Arbeiten von *H. Wieland* über die Knallsäure: *F. Klages*, Naturwissenschaften **30**, 351 (1942).

4) *H. Wieland* und *H. Hess*, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 1346 (1909).

5) Zusammenfassende Darst.: *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 612 (1963); *Ch. Grundmann*, The Chemistry of Nitrile Oxides, Fortschr. chem. Forsch. **7**, 62 (1966).

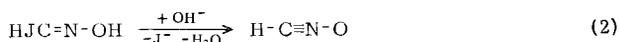
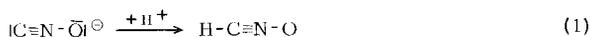
6a) *R. Huisgen* und *M. Christl*, Angew. Chem. **79**, 471 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 456 (1967).

Struktur  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$  hinweisen. *L. Pauling* berechnete bereits 1925 mit Hilfe einfacher elektrostatischer Überlegungen, daß  $\text{HCNO}$  stabiler als  $\text{CNOH}$  ist<sup>6b)</sup>. Im Rahmen unserer Arbeiten über komplexe Metallfulminate<sup>7)</sup> mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen gelang es erstmals, das IR-Spektrum der freien, gasförmigen Knallsäure aufzunehmen; wie bereits kurz berichtet, wurde die Knallsäure auf Grund des IR-Spektrums eindeutig als Formonitrioxid erkannt<sup>8)</sup>. Diese Struktur konnte inzwischen nach Arbeiten von *M. Winnewisser* und *H. Bodensch*<sup>9)</sup> durch das Mikrowellenspektrum bestätigt werden; auch die Atomabstände der völlig linearen Molekel sind nunmehr genau bekannt.

In der vorliegenden Arbeit werden unsere Erfahrungen mit der Knallsäure zusammengefaßt; insbesondere wird über das Spektrum im längerwelligen IR-Bereich sowie die Kraftkonstanten von  $\text{HCNO}$  berichtet. Den Namen „Knallsäure“ trägt die Verbindung eigentlich zu Unrecht; sie „knallt“ im Gegensatz zu den recht explosiven Schwermetall- und Alkalifulminaten nicht.

## I. Darstellung und Eigenschaften der Knallsäure

Die gasförmige Knallsäure wird durch Ansäuern einer wäßrigen Natriumfulminat-Lösung mit halbkonzentrierter Schwefelsäure unter Eiskühlung und Austreiben mit Stickstoffgas dargestellt. Sie kann auch — in Anlehnung an die Methode von *Quilico*<sup>10)</sup> und *Huisgen*<sup>6a)</sup> — aus einer wäßrigen Formhydroximsäurejodid-Lösung mit Natronlauge in Freiheit gesetzt werden:



Bei der Darstellung ist besonders wesentlich, daß die Knallsäure möglichst rasch aus der wäßrigen Lösung im  $\text{N}_2$ -Strom entfernt und getrocknet wird, da sie — wie schon von *H. Wieland*<sup>4)</sup> beobachtet — in Wasser sehr schnell polymerisiert. Die Polymerisation in wäßriger Lösung ist u. a. für die meist sehr geringe Ausbeute verantwortlich.

So konnten wir zum Nachweis, daß es sich tatsächlich um die Knallsäure handelt, die aus  $\text{NaCNO}$  und Schwefelsäure entsteht, beim Einleiten des Gases in Wasser mit  $\text{Ag}^+$  zunächst kein Silberfulminat nachweisen. Dagegen bildet sich  $\text{AgCNO}$  beim Einleiten des mit  $\text{N}_2$  verdünnten Gases in Äther und Versetzen mit wäßriger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung.

Die Knallsäure wird über  $\text{P}_2\text{O}_5$  (oder  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ) getrocknet und in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensiert; gebildetes  $\text{CO}_2$  wird bei  $-80^\circ$  i. Hochvak. entfernt. Die Knallsäure darf nicht über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet werden, da mit  $\text{CaCl}_2$  in

<sup>6b)</sup> *L. Pauling* und *S. B. Hendricks*, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 641 (1926).

<sup>7)</sup> *W. Beck*, Jahrbuch der Akademie der Wissenschaften in Göttingen, S. 13, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1967; *W. Beck*, *P. Swoboda*, *K. Feldl* und *E. Schuierer*, *Chem. Ber.* **103**, 3591 (1970), und dort zit. Lit.

<sup>8)</sup> *W. Beck* und *K. Feldl*, *Angew. Chem.* **78**, 746 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 722 (1966).

<sup>9)</sup> *M. Winnewisser* und *H. Bodensch*, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1724 (1967); **24a**, 1966, 1973 (1969).

<sup>10)</sup> *A. Quilico* und *G. Stagno d'Alcontres*, *Gazz. chim. ital.* **79**, 654, 703 (1949); *G. Stagno d'Alcontres* und *G. Fenech*, ebenda **82**, 175 (1952).

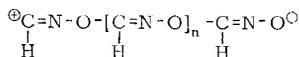
Gegenwart von Wasser Formhydroximsäurechlorid entsteht, wie im Massenspektrum festgestellt wurde. Die farblosen Kristalle der Knallsäure können zur Reinigung i. Hochvak. sublimiert werden; sie enthalten in wechselnden Mengen Blausäure, die nicht in allen Fällen vollständig entfernt werden konnte. Der Schmelzpunkt der Knallsäure (um etwa  $-10^\circ$ ) läßt sich nicht genau angeben, da beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur in der Schmelze Polymerisation eintritt. Dagegen ist die Knallsäure im Gaszustand bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck oder mit  $N_2$  verdünnt relativ stabil. Die Halbwertszeit des Zerfalls beträgt bei  $25^\circ$  etwa  $1/2$  Stde.; bei  $-30^\circ$  und 2.7 Torr ist HCNO unzersetzt haltbar<sup>11)</sup>.

Bemerkenswert ist die Bildung von HCN, das bei der Darstellung von HCNO nach (1) und (2) auftritt und durch IR-Spektren und im Massenspektrum eindeutig identifiziert wurde. Auch bei der Aufnahme des Mikrowellenspektrums der Knallsäure wurde HCN beobachtet<sup>9)</sup>. Damit werden ältere Arbeiten von *Gay-Lussac* und *Liebig*<sup>12)</sup>, die über das Auftreten von Blausäure bei der Säurezersetzung von Fulminaten berichten und später von *H. Wieland*<sup>1)</sup> bestritten wurden, bestätigt. Allerdings ist die Herkunft der Blausäure noch nicht geklärt. Zunächst vermuteten wir, daß HCN auf die Anwesenheit von NaCN, das bei der Umsetzung von  $Hg(CNO)_2$  mit Alkali amalgam durch Reduktion von Fulminat — speziell von komplex gebundenem z. B. in  $[Hg(CNO)_4]^{2-}$ <sup>13)</sup> — entstehen könnte, zurückzuführen ist. In den wäßrigen Lösungen von NaCNO ließ sich jedoch bei verschiedenen Ansätzen kein Cyanid (als AgCN) nachweisen. HCN ist kein direktes Zerfallsprodukt der gasförmigen Knallsäure, wie aus den Mikrowellen<sup>9)</sup>- und IR-Spektren ersichtlich ist. Möglicherweise bildet sich HCN in Lösung gemäß



dies würde auch das Auftreten von  $\text{CO}_2$  erklären. Im Mikrowellenspektrum<sup>9)</sup> wurde als Zerfallsprodukt der gasförmigen Knallsäure Isocyanensäure beobachtet; sie ist jedoch sicher nur ein geringfügiges Nebenprodukt, da wir HNCO im IR-Spektrum nicht feststellen konnten.

Für das farblose bis schwach gelbe, nicht explosive Polymerisationsprodukt, das sich aus der Gasphase oder beim Auftauen der festen Knallsäure bildet, wurde in  $\text{CHCl}_3$  ein Molekulargewicht von  $\sim 1500$  gefunden. *H. Wieland*<sup>3)</sup> konnte aus Lösungen von HCNO trimere oder tetramere Polymerisate isolieren. Im IR-Spektrum des Polymerisationsprodukts treten keine Absorptionen im Gebiet von  $2000/\text{cm}$  auf, jedoch intensive Banden bei  $1670$  und  $1600/\text{cm}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ). Die wäßrige Lösung des Polymerisats färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  violett, was auf das Vorliegen von Oximgruppen hinweist. Möglicherweise liegen hier Polymere der Art



vor<sup>14)</sup>.

Nach orientierenden kolorimetrischen Messungen an wäßrigen NaCNO-Lösungen ist die Knallsäure stärker dissoziiert als HCN<sup>15)</sup>. Zur Bestimmung der Säurestärke wurden Lösungen von Kaliumfulminat in  $N_2$ -gesättigtem Wasser mit  $0.1 \text{ n HClO}_4$

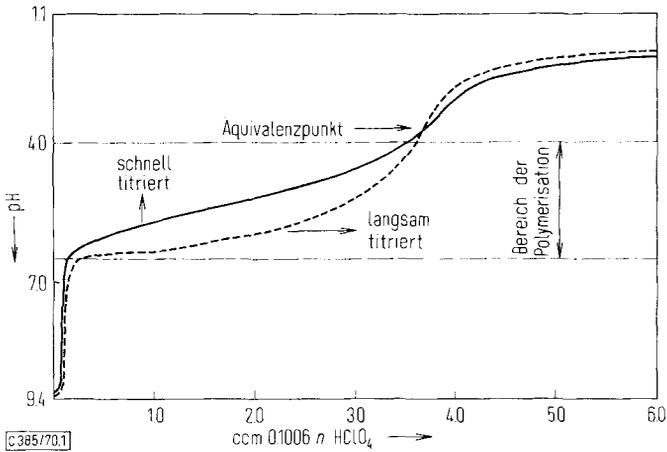
<sup>11)</sup> *B. P. Winnewisser* und *M. Winnewisser*, *J. molecular Spectroscopy* **29**, 505 (1969).

<sup>12)</sup> *Gay-Lussac* und *J. Liebig*, *Ann. Chimie Physique* **25**, 308 (1826).

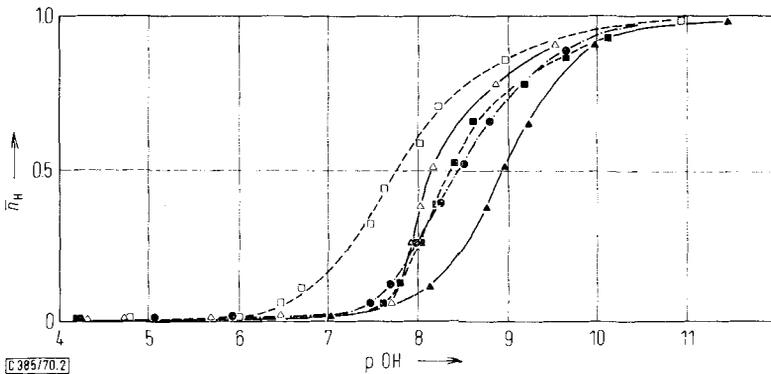
<sup>13)</sup> *W. Beck* und *F. Lux*, *Chem. Ber.* **95**, 1683 (1962); *W. Beck* und *E. Schuierer*, *Z. anorg. allg. Chem.* **347**, 304 (1966).

<sup>14)</sup> Vgl. auch *Ch. Grundmann*, in *Methoden d. organ. Chemie* (Houben-Weyl), Bd. X/3, S. 857, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

<sup>15)</sup> *L. Wöhler*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **38**, 1356 (1905).



Abbild. 1. Titration von 0.018  $m$   $\text{CNO}^-$ -Lösungen mit 0.1006  $n$   $\text{HClO}_4$  (25°)



Abbild. 2. Graphische Ermittlung des  $pK_s$ -Wertes der Knallsäure.

- ▲ 0.0188  $m$   $[\text{CNO}^-]$  rasch titriert; △ 0.0188  $m$   $[\text{CNO}^-]$  langsam titriert; ● 0.0376  $m$   $[\text{CNO}^-]$  rasch titriert; ■ 0.0752  $m$   $[\text{CNO}^-]$  rasch titriert; □ 0.0752  $m$   $[\text{CNO}^-]$  langsam titriert

potentiometrisch titriert. Die Lage des Wendepunktes (Abbild. 1) stimmt recht genau mit der zur völligen Freisetzung von  $(\text{HCNO})_n$  äquivalenten Menge an Perchlorsäure überein. Bei verdünnten Lösungen und bei langsamer Titration ist der Wendepunkt deutlich zu erkennen, so daß die potentiometrische Titration mit Säure auch zur quantitativen Bestimmung von Alkalifulminat geeignet erscheint (vgl. Tab. 6). Die Titrationskurve ist im Bereich von  $\text{pH}$  6.5–4 stark von der Titrationsgeschwindigkeit abhängig. Tatsächlich erfolgt in diesem Bereich die Polymerisation der Knallsäure, wie deutlich an der auftretenden Gelb-Grün-Färbung zu erkennen ist. Am Äquivalenzpunkt wird die Lösung wieder farblos. Auch sind die erhaltenen „scheinbaren“  $pK_s$ -Werte<sup>16)</sup>, die beim Auftragen von  $\bar{n}_H$  erhalten werden, stark von der Anfangskonzen-

$$\bar{n}_H = \frac{[\text{HCNO}]}{[\text{HCNO}] + [\text{CNO}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_s} ; \bar{n}_H = \text{durchschnittliche Anzahl der Protonen, die pro Fulminat in Lösung gebunden sind)}$$

tration des Fulminat-Ions abhängig (vgl. Abbild. 2). Bei langsamer Titration sowie mit steigender  $\text{CNO}^-$ -Anfangskonzentration nimmt der  $\text{p}K_s$ -Wert zu. Dies ist zu erwarten, da die Polymerisationsgeschwindigkeit von der  $[\text{CNO}^-]$ -Konzentration abhängt und die polymere „Säure“ sicher schwächer dissoziiert ist als die monomere Knallsäure. Die besten Werte werden daher bei rascher Titration und kleinen  $[\text{CNO}^-]$ -Konzentrationen erhalten. Für die monomere Knallsäure kann ein  $\text{p}K_s$ -Wert  $\leq 5$  ( $25^\circ$ ) angenommen werden. Damit ist die Knallsäure (durch den elektronenziehenden Effekt des Sauerstoffs) eine wesentlich stärkere Säure als die Blausäure ( $\text{p}K_s = 9.22$ ;  $25^\circ$ ). Ihre Dissoziationskonstante ist vergleichbar mit der von Stickstoffwasserstoffsäure ( $\text{p}K_s = 4.72$ ;  $25^\circ$ <sup>17)</sup>).

## II. IR-Spektrum und Kraftkonstanten

Die Knallsäure ist in der Gasphase genügend stabil, daß die Aufnahme des IR-Spektrums bei Raumtemperatur möglich ist. Die Knallsäurebanden lassen sich insbesondere dadurch identifizieren, daß ihre Intensität nach längerem Stehenlassen der Gasküvette im Strahlengang infolge Polymerisation abnimmt.

Für die *lineare* Formonitroxid-Struktur (Punktgruppe  $C_{\infty v}$ ) sind 5 IR-aktive Eigenschwingungen zu erwarten, 3 Valenzschwingungen der Rassen  $\Sigma^+$  und zwei entartete Deformationsschwingungen der Rasse  $\Pi$ . Die C—H-Valenzschwingung ( $\nu_1$ ) tritt bei 3336/cm auf (Parallel-Bande). Die Feinstruktur dieser Bande wurde vor kurzem eingehend untersucht<sup>11)</sup>. Die pseudoantisymmetrischen und symmetrischen CNO-Valenzschwingungen werden bei 2198 ( $\nu_2$ ) und 1256/cm ( $\nu_3$ ) gefunden (vgl. Tab. 1 und Abbild. 3). Die Valenzschwingungsbanden sind typische Parallel-Banden; dies weist bereits auf die lineare Struktur der Knallsäure hin. Bei der Carboxim-Struktur  $\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}^{\text{H}}$  (Punktgruppe  $C_s$ ) sollte hingegen im Bereich von 1000 bis 1400/cm neben der  $\nu_s$ CNO-Bande eine zweite Absorption (die OH-Deformationsschwingung<sup>18)</sup>) sowie die OH-Streckschwingung bei 3600/cm auftreten. Auch verschiebt sich die Bande bei 1256/cm bei Deuterierung der Verbindung nicht. Die Bande bei 2500/cm ist zwanglos als Oberschwingung zu deuten. Die Absorption bei 538/cm ist eine typische Senkrecht-Bande mit ausgeprägtem Q-Zweig (Abbild. 4). Sie muß daher einer Deformationsschwingung zuzuordnen sein und wurde zunächst der CNO-Deformationsschwingung ( $\nu_5$ ) zugeschrieben<sup>8)</sup>. Diese Zuordnung erschien plausibel, da das isostere Distickstoffoxid die Deformationsschwingung bei 589/cm zeigt. Nach den Ergebnissen aus dem Mikrowellenspektrum<sup>9)</sup> sowie der Berechnung der Kraftkonstanten (siehe unten) sollte diese Bande jedoch der HCN-Deformationsschwingung ( $\nu_4$ ) zugeordnet werden. Die Zuordnung der 538/cm-Bande zu  $\nu_4$  ergibt sich insbesondere aus einer Beziehung zwischen der *l*-Typ-Aufspaltungskonstante  $q_s$ , der Rotationskonstante und der Frequenz der zugehörigen Schwingung<sup>19)</sup>. Diese Regel haben *Win-*

<sup>16)</sup> Zur Auswertung vgl. *L. G. Sillen*, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **13**, 146 (1959).

<sup>17)</sup> *L. G. Sillen* und *A. E. Martell*, „Stability Constants of Metal Ion Complexes“, Special Publication 17, The Chemical Society, London 1964.

<sup>18)</sup> Vgl. z. B. die entsprechenden Frequenzen des Formaldoxims: *S. Califano* und *W. Lüttke*, Z. physik. Chem. N. F. **6**, 83 (1956).

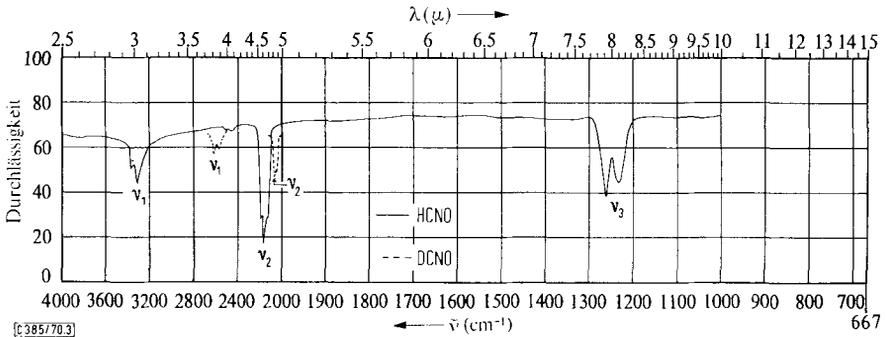
<sup>19)</sup> *C. H. Townes* und *A. L. Schawlow*, „Microwave Spectroscopy“, McGraw Hill, London 1955.

Tab. 1. IR-Absorptionen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von HCNO und DCNO

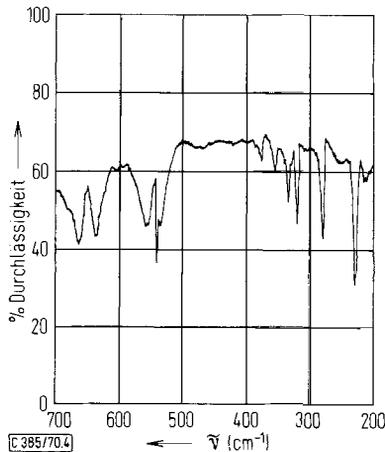
HCNO	DCNO		Zuordnung
3349	2595	R	$\nu_1(\parallel) \Sigma^+ \nu_{\text{CH}}(\nu_{\text{CD}})$
3336 } st	2580 } st	P	
3322	2573	R	
2515		P	$2\nu_3(\parallel) \Sigma^+$
2500 } ss		R	
2490		P	
2208	2078	R	$\nu_2(\parallel) \Sigma^+ \nu_{\text{asCNO}}$
2198 } sst	2066 } st	P	
2188	2054	R	
1270	1270	R	$\nu_3(\parallel) \Sigma^+ \nu_{\text{sCNO}}$
1256 } st	1254 } st	P	
1243	1240	R	
661		P	$2\nu_5(\parallel) \Sigma^+$
649 } m-st		R	
636		P	
555		R	$\nu_4(\perp) \Pi\delta\text{HCN}$
538 } st	460, 478 s	Q	
528		P	
	422 s?		
373 s			$\nu_5 \Pi\delta\text{CNO}$
355 s			
331 m			
318 m			
277 st			
228 st			

*newisser* und *Bodenseh*<sup>9,20)</sup> an zahlreichen Beispielen geprüft und gefunden, daß die genannten Größen stets durch einen konstanten Faktor miteinander verknüpft sind; nur bei einer Zuordnung  $\nu_4 = 538/\text{cm}$  ist auch für die Knallsäure diese Beziehung erfüllt. Nach dieser Regel sollte die zweite Deformationsschwingung  $\nu_5$  im Gebiet von 330–400/cm auftreten, auf Grund von Ergebnissen aus dem Mikrowellenspektrum sollte ferner die Wellenzahlendifferenz  $\nu_4 - \nu_5 = 200 \pm 10/\text{cm}$  betragen<sup>20)</sup>. Überraschenderweise wurden nun im längerwelligen IR-Bereich bei 400–200/cm mehrere Banden beobachtet. Bei keiner dieser Banden sind deutliche P- und R-Zweige zu erkennen. Allerdings kann die Intensität der  $\nu_5$ -Bande wesentlich geringer sein als die der  $\nu_4$ -Schwingung. Indirekten Aufschluß über die Lage der  $\nu_5(\delta\text{CNO})$ -Schwingung erhält man aus dem Auftreten einer typischen  $\parallel$ -Bande mit einem Minimum bei 649/cm (vgl. Abbild. 4), die offensichtlich die erste Oberschwingung von  $\nu_5$  darstellt. Daher ordnen wir die Absorption bei 331/cm der  $\nu_5$ -Schwingung zu. Ungeklärt bleibt jedoch die Herkunft der übrigen Banden im Bereich von 400–200/cm. Eine Zuordnung zu Wasserbanden konnte ausgeschlossen werden. Möglich erscheint, daß diese Absorptionen bereits Rotationslinien darstellen oder Polymerisations- oder Zersetzungsprodukten der Knallsäure zugehören; allerdings sollten im letzteren Fall auch im Bereich von 3500–700/cm entsprechende Banden sichtbar sein.

<sup>20)</sup> *M. Winnewisser* und *H. Bodenseh*, persönl. Mitteil., und *H. Bodenseh*, Vortrag Chemie-dozentenagung, Hamburg 1968; das IR-Spektrum von HCNO im längerwelligen Bereich wird z. Z. von *M. Winnewisser* bei tiefen Temperaturen untersucht.



Abbild. 3. IR-Spektrum der gasförmigen Knallsäure im Bereich von 4000–1000/cm<sup>-1</sup>; — HCNO, - - - DCNO



Abbild. 4. IR-Spektrum der gasförmigen Knallsäure im Bereich von 700–200/cm

Bei der deuterierten Knallsäure DCNO verschieben sich die  $\nu_1$ - und  $\nu_2$ -Schwingungen erwartungsgemäß nach kleineren Wellenzahlen ( $\nu_{\text{CH}}/\nu_{\text{CD}} = 1.29$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{H})\text{CNO}/\nu_{\text{as}}(\text{D})\text{CNO} = 1.06$ ). Eine ähnliche Verschiebung wird bei HCN/DCN festgestellt. Dagegen tritt für die  $\nu_s\text{CNO}$ -Bande praktisch keine Änderung gegenüber HCNO auf. Auch bei HOCN und HNCS verschiebt sich die entsprechende Schwingung ( $\nu_s\text{OCN}$  bzw.  $\nu_s\text{NCS}$ ) bei Deuterierung nur um 5 Wellenzahlen. Die Zuordnung der Bande bei 470/cm ist nicht zweifelsfrei; trotz mehrmaliger Versuche waren bei der Darstellung von DCNO stets größere Mengen von HCNO anwesend (vgl. Versuchsteil).

Mit Kenntnis der Atomabstände sowie der Valenzschwingungsfrequenzen des isotopen Moleküls DCNO wurde eine Normalkoordinatenanalyse mit Hilfe eines Rechenprogramms<sup>21)</sup> durchgeführt. Dabei wurde nach einem allgemeinen Valenz-

<sup>21)</sup> J. Overend und J. R. Scherer, *J. chem. Physics* **32**, 1289 (1960); E. Wu, Ph. D. Thesis, University of Minnesota 1962; C. D. Needham, Ph. D. Thesis, University of Minnesota 1965.

Die Ergebnisse wurden an einer IBM 7090 Rechenanlage des Instituts für Plasmaphysik, Garching, gewonnen. Dem *Institut für Plasmaphysik* danken wir für die Überlassung von Rechenzeit.

kraftmodell folgender Ansatz für die potentielle Energie des HCNO-Moleküls gemacht:

$$2V = f_{\text{CH}}(\Delta r_{\text{CH}})^2 + f_{\text{CN}}(\Delta r_{\text{CN}})^2 + f_{\text{NO}}(\Delta r_{\text{NO}})^2 \\ + f' \Delta r_{\text{CN}} \Delta r_{\text{NO}} + d_{\text{HCN}}(\Delta \alpha_{\text{HCN}})^2 + d_{\text{CNO}}(\Delta \alpha_{\text{CNO}})^2,$$

wobei  $f$  = Valenzkraftkonstante,  $f'$  = Wechselwirkungskonstante,  $d$  = Deformationskonstante,  $r$  = Kernabstand und  $\alpha$  = Valenzwinkel bedeuten. Eine Korrektur für die Anharmonizität der Schwingungen sowie für etwaige Fermi-Resonanz zwischen  $\nu_2$  und  $2\nu_3$  wurde nicht berücksichtigt. Zur Verfeinerung – unter Verwendung der in Tab. 5 angegebenen Bindungsabstände<sup>9)</sup> – wurden als grobe Näherungswerte der Kraftkonstanten diejenigen von HCN und N<sub>2</sub>O herangezogen. Die errechneten Kraftkonstanten sind in Tab. 5 aufgeführt. Mit diesen Kraftkonstanten betrug der mittlere Fehler zwischen beobachteten und berechneten Frequenzen 0.25% (HCNO) bzw. 0.68% (DCNO) (vgl. Tab. 2). Die relativ großen Standardabweichungen in  $f_{\text{CN}}$  und

Tab. 2. Beobachtete und berechnete Frequenzen von HCNO und DCNO

HCNO		DCNO <sup>a)</sup>	
Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
3336	3329	2580	2591
2198	2190	2066	2072
1256	1270	1254	1238
538	538	—	475
331	331	—	284
mittl. Fehler 0.25%		mittl. Fehler 0.68%	

<sup>a)</sup> Bei der Berechnung blieb die 470/cm-Bande, die nicht zweifelsfrei zugeordnet werden konnte, unberücksichtigt

$f_{\text{NO}}$  sind durch eine große negative Korrelation zwischen diesen Konstanten bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate bedingt. Ebenso besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen  $f'_{\text{CN/NO}}$  und den Valenzkraftkonstanten.

Ein wichtiges Ergebnis aus der Normalkoordinatenanalyse ist zunächst die Bestätigung der Zuordnung von  $\nu_4$  und  $\nu_5$ . Unter der Annahme von  $\nu_4 = 636/\text{cm}$  und  $\nu_5 = 538/\text{cm}$ <sup>22)</sup> steigt der mittlere Fehler auf 12% (HCNO) bzw. 6% (DCNO).

Die Verteilung der potentiellen Energie auf die einzelnen Normalschwingungen zeigt Tab. 3 und 4. So ist die  $\nu_1$ -Schwingung eine fast reine C–H-Valenzschwingung, während man  $\nu_2(\nu_{\text{asCNO}})$  und  $\nu_3(\nu_{\text{sCNO}})$  nicht mehr als CN- bzw. NO-Valenzschwingungen bezeichnen kann. Bei  $\nu_2$  trägt z. B. die Änderung des N–O-Abstandes 35% zur potentiellen Energie bei. Eine stärkere Kopplung der gleichrassigen Schwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  wird, wie erwartet, bei der Deutero-*knallsäure* festgestellt.

Tab. 3. Prozentuale Verteilung der potentiellen Energie für HCNO

	$\nu_1$ 3336	$\nu_2$ 2198	$\nu_3$ 1256	$\nu_4$ 538	$\nu_5$ 331
$f_{\text{CH}}$	96	3	1	0	0
$f_{\text{CN}}$	4	66	30	0	0
$f_{\text{NO}}$	0	35	65	0	0
$f'_{\text{CN/NO}}$	0	—4	4	0	0
$d_{\text{HCN}}$	0	0	0	80	20
$d_{\text{CNO}}$	0	0	0	20	80

<sup>22)</sup> Bei dieser Zuordnung könnte dann die Absorption bei 661/cm  $\nu_3 - \nu_4$  zugeschrieben werden.



## Beschreibung der Versuche

**Bestimmung der Säurestärke von HCNO:** Wasserfreies Kaliumfulminat wurde nach *Wöhler*<sup>24)</sup> durch Schütteln von 3 g trockenem  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  mit 200 g 3proz. Kaliumamalgam unter absol. Methanol und in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre dargestellt. Es ist unbedingt notwendig, daß das verwendete K-Amalgam vorher mehrmals mit absol. Methanol gewaschen wird, damit Spuren von K-Metall entfernt werden. Die methanolische Lösung von KCNO wird in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre filtriert und mit etwa dem 7fachen Volumen an absol. Äther versetzt. Die überstehende Lösung wird vorsichtig (KCNO ist äußerst berührungsempfindlich!) mit einem Polyäthylenschlauch abgesaugt und KCNO mehrmals mit Äther/Methanol (1:1) gewaschen. Schließlich wird der farblose Rückstand i. Hochvak. getrocknet, in  $\text{N}_2$ -gesättigtem Eiswasser gelöst und die Lösung auf 200 ccm aufgefüllt.

Zur Bestimmung des  $[\text{CNO}]^-$ -Gehalts nach *Philip*<sup>24)</sup> wurden je 20 ccm mit 50 ccm 0.1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  versetzt und mit 0.1 n  $\text{J}_2$  zurücktitriert. 200 ccm Lösung enthielten 789.8 mg  $[\text{CNO}]^-$  (entspr. 46% Ausb.). Von dieser Lösung wurden 0.0188, 0.0375 und 0.0752 m KCNO-Lösungen hergestellt und diese (je 20 ccm) mit 0.1006 n  $\text{HClO}_4$  bzw. mit 0.0985 n NaOH unter Rühren bei 25° titriert. Dabei wurden der Potentiograph E 336 und eine kombinierte Kalomel-Glaselektrode EA 121 U der Fa. Metrohm verwendet. Um die Ionenstärke konstant zu halten, wurde soviel  $\text{NaClO}_4$  zugegeben, daß die Lösungen 0.3 m an  $\text{NaClO}_4$  waren. Eine Fällung von  $\text{KClO}_4$  konnte nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in den Abbild. 1 und 2, sowie in Tab. 6 und 7 aufgeführt.

Tab. 6. Titration von  $\text{K}[\text{CNO}]$  mit  $\text{HClO}_4$

Vorgelegte KCNO-Lösung = mg $[\text{CNO}]^-$		Gef. ccm 0.1006 n $\text{HClO}_4$ = mg $[\text{CNO}]^-$	
20 ccm 0.0188 m	15.79	3.68 ccm	15.6
20 ccm 0.0376 m	31.58	7.43 ccm	31.4
20 ccm 0.0752 m	63.20	14.89 ccm	63.2

Tab. 7. Gefundene scheinbare „ $\text{p}K_s$ “-Werte der Knallsäure<sup>a)</sup>

K[CNO]-Lösung	„ $\text{p}K_s$ “-Werte
20 ccm 0.0188 m rasch titriert	5.05
20 ccm 0.0188 m langsam titriert	5.87
20 ccm 0.0376 m rasch titriert	5.52
20 ccm 0.0752 m rasch titriert	5.64
20 ccm 0.0752 m langsam titriert	6.27

a) Bei der rasch durchgeführten Titration wurden ungefähr 10 ccm Säure innerhalb von 10 Min., bei der langsamen Titration innerhalb von 1 Stde. zuge tropft.

### Darstellung von HCNO und DCNO

a) **Aus NaCNO und Schwefelsäure:** Quecksilberfulminat wird durch Lösen in gesätt.  $\text{NH}_3$ -Lösung und Ausfällen mit verd. Essigsäure unter Kühlung gereinigt. Aus 10 g feuchtem Quecksilberfulminat wird unter Eiskühlung durch Schütteln mit 3proz. Natriumamalgam (15 g Na auf 500 g Hg, das einem etwa 10fachen Überschuß entspricht) unter Wasser eine Lösung von NaCNO in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre dargestellt<sup>24)</sup> (Schüttelmaschine, Drahtkäfig). (Nach etwa 1 Stde. wird mit einem Kupferpfennig in saurer Lösung geprüft, ob die Lösung noch Quecksilber enthält.) Bei der Darstellung dieser Lösung ist Kühlung unbedingt erforderlich. Ferner muß Natriumamalgam vorher mit Wasser ausgewaschen werden, um freies Natrium-Metall zu entfernen.

<sup>24)</sup> L. *Wöhler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1354 (1905); **62**, 2742 (1929).

Die wäßrige konzentrierte Lösung von  $NaCNO$  wird in eine 1-l-Glasfilterwaschflasche nach *Köllitzer-Dwilling*<sup>25)</sup>, versehen mit Tropftrichter, gegeben und unter Eiskühlung langsam halbkonzentrierte  $H_2SO_4$  (etwa 50 ccm) zugetropft, gleichzeitig wird durch die Lösung ein starker gereinigter Stickstoffstrom geleitet. Es ist unbedingt notwendig, daß die entstehende *Knallsäure* sofort aus der wäßrigen Fulminatlösung ausgetrieben wird. Die freigesetzte *Knallsäure* wird im Stickstoffstrom durch eine mit Eis gekühlte Falle, sowie durch zwei mit  $P_2O_5$  (oder  $Mg(ClO_4)_2$ ) gefüllte U-Rohre geleitet (um restliches Wasser zu binden), schließlich in drei hintereinander geschalteten Fallen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, kondensiert.

b) *Aus Formhydroximsäurejodid und NaOH*: Zu einer wäßrigen Lösung von *Formhydroximsäurejodid* (durch Eintragen von 5 g feuchtem  $Hg(CNO)_2$  in eine Lösung von 15 ccm 56.7proz. Jodwasserstoffsäure und 10 g KJ bei  $-40^\circ$  erhalten<sup>6,26)</sup>) wird unter Eiskühlung 6*n* *NaOH* langsam zugetropft; die *Knallsäure* wird wie oben beschrieben mit einem kräftigen  $N_2$ -Strom ausgetrieben.

Zur *Reinigung der Knallsäure* wird der zur Kühlung verwendete flüssige Stickstoff durch eine Methanol/Trockeneis-Mischung ersetzt und das  $CO_2$  und HCN am Hochvak. abgezogen.

Zur *Messung des IR-Spektrums* wird die feste *Knallsäure* i. Hochvak. auf ca.  $+5^\circ$  langsam erwärmt, die Falle sodann an eine 10-cm- oder 1-m-IR-Gasküvette, die vorher evakuiert wurde, angeschlossen und das Gas mit Stickstoff in die Küvette gedrückt und sofort vermessen.

Zur *Darstellung von DCNO* wurde eine Lösung von  $NaCNO$  in  $D_2O$  (aus trockenem Knallquecksilber durch Schütteln mit Natriumamalgam unter  $D_2O$ ) und 50proz.  $D_2SO_4$  verwendet. Die gesamte Apparatur wurde vorher ausgeheizt und evakuiert, bei einem Versuch auch mit Trichlorsilan gespült, und dann evakuiert, um den Wasserfilm an den Glaswänden der Kühlfallen restlos zu entfernen. Die Gasküvetten wurden vor jeder Messung mit  $D_2O$  deuteriert und evakuiert. Trotzdem konnte keine reine *Deutero-knallsäure* dargestellt werden; es waren stets etwa 50% HCNO vorhanden.

*Polymerisat der Knallsäure*: Aus mehreren Ansätzen konnten ungefähr 50 mg des Polymerisationsproduktes der *Knallsäure* isoliert werden. Farblose bis schwach gelbe, in Wasser leicht lösliche Substanz vom Schmp.  $114-115^\circ$ .

Gef. C 26.41, 26.24; H 2.83, 2.97; N 30.31, 30.01

*IR-Spektren*: Aus 25 Ansätzen wurden etwa 100 IR-Spektren der *Knallsäure* aufgenommen. Sie wurden mit einem Beckman Gerät IR 11 und 12, sowie mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Mod. 21 mit NaCl- und LiF-Optik registriert. Dabei wurden 10-cm-Glas-Küvetten mit NaCl-, CsBr- oder Polyäthylenfenstern sowie eine 1-m-Küvette mit KBr-Fenstern der Fa. Perkin-Elmer verwendet. Die Polyäthylenfenster von 1.5 mm Dicke wurden mit Siegelack vakuumdicht befestigt. Bei einem Versuch fand auch eine Glasküvette mit angeschmolzenem Kühlfinger Verwendung. Hier wurde der Kühlfinger mit flüssigem Stickstoff gekühlt, die *Knallsäure* in die Küvette kondensiert, langsam erwärmt und direkt vermessen.

<sup>25)</sup> *H. Lux*, Anorganisch-Chemische Experimentierkunst, S. 345, J. A. Barth, Leipzig 1970.

<sup>26)</sup> *M. Christl*, Dissertation, Univ. München 1969.