

lytischen Lehr- oder Handbuch sowohl über die Tatsache an sich als über die Art der wohl jedem Analytiker schon unter den Händen gewesenen Verbindung eine Angabe findet. Durch Variation der Fällungsbedingungen wurde festgestellt, daß von dieser organischen Verbindung bei niedriger Temperatur mehr davon entsteht als beim Erwärmen, Überschuß von Cyankalium über die zur Entfärbung der blauen Kupfer-Ammoniak-Lösung nötige Menge hinaus die Bildung verhindert. Wir haben dann die aus Alkohol umkrystallisierten Nadeln, die mit Silbernitrat ein orangefarbiges, leicht am Licht und beim Erwärmen sich schwärzendes Silbersalz geben, als  $C_2H_4N_2S_2$ , Rubeanwasserstoff, erkannt mit 53.1% S (ber. 53.3); 23.4% N (ber. 23.3); 20.0% C (ber. 20.0).

Erst durch die Analyse erfuhren wir aus dem Richterschen Lexikon, daß J. Formanek<sup>1)</sup> bereits diese Reaktion vollkommen gekannt und beschrieben hat, jedoch unter der Bezeichnung »Beitrag zur Kenntnis des Rubeanwasserstoffs«, die ihre bisherige Unkenntnis in der Literatur verschuldete und uns veranlaßt, noch einmal darauf hinzuweisen.

## 118. Lothar Wöhler: Zur Geschichte der Knallsäure-Chemie.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 1. März 1910.)

In dem 11./12. Heft des 14. Bandes der Ahrens-Herzschen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge: Die Knallsäure von H. Wieland, findet sich als Zusammenfassung des historischen Teils folgender Absatz (S. 398): »Die Arbeiten von Nef haben die Konstitution der Knallsäure als Carbyloxim mit absoluter Sicherheit festgestellt, so daß die Forschungen der letzten Jahre, die noch eine Reihe neuer Bildungsweisen für die Knallsäure brachten, hier nur noch ergänzendes Material liefern konnten. Dagegen füllten die Lösung des Problems von der Entstehung der Fulminate aus Alkohol und Salpetersäure und die Aufklärung der bis dahin verworrenen Polymerisationsverhältnisse der Knallsäure durch den Verfasser die letzten wichtigen Lücken aus.«

Dieses entspricht nicht dem Tatsächlichen und darf, da die Wielandsche Monographie als Fortsetzung der Schollschen Preisarbeit über die Knallsäure (1893) ausschließlich historische Interessen verfolgt, nicht unwidersprochen bleiben. Der letzte Satz gibt zudem eine unrichtige Vorstellung vom heutigen Stand der Frage über den technischen Knallsäure-Prozeß aus Alkohol und Salpetersäure und ist dadurch geeignet, die notwendige weitere Bearbeitung des Gebietes hintanzuhalten.

Weder die vielen schönen Arbeiten Scholls, noch die bekannte große Abhandlung Nefs haben eine Entscheidung gebracht zwischen der Steinerschen Formel  $C_2N_2O_2H_2$  und der Scholl-Nefschen einfachen Car-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 2655 [1889].

byloximi-Formel  $\text{CNOH}^1$ ). Nicht grundlos hat Scholl, wohl der beste Kenner des Knallsäure-Gebietes, nach seiner Aufstellung der einfachen Formel wieder die Steinersche Doppelformel bevorzugt, die besser dem damaligen Tatsachenmaterial zu entsprechen schien, da außerordentlich große Additionsfähigkeit einer Substanz  $>\text{C:N.OH}$  mit zweiwertigem Kohlenstoff die vorausgesetzte Polymerisationsfähigkeit erwarten ließ, die ja auch tatsächlich vorhanden ist und demnach auch heute noch die Steinersche Formel rechtfertigen würde. Nur die Molekulargewichtsbestimmung einer Verbindung des Knallsäurerestes mit einem einwertigen Element oder Radikal, also am besten des wasserfreien Natrium- oder Kaliumsalzes, konnte eine Entscheidung bringen, und ihre Wichtigkeit leuchtet sofort ein, wenn man bedenkt, welche Unsumme von Arbeit und Spekulation gespart wäre, wenn der einfache Versuch schon Mitte der achtziger Jahre hätte ausgeführt werden können. Der mehr als zwanzigjährige dramatische Konstitutionsstreit wäre vermieden, die Nitroacetonitril-Formel, der Victor Meyer noch 1896 in seiner Vorlesung den Vorzug gab, wäre sofort beseitigt, die Steinersche Dioximformel, die Glyoximhyperoxyd-, die Diverssche Dioxyfuranformel und die Armstrongsche wären nicht aufgestellt worden. Freilich ist mein Verdienst, das wasserfreie Natriumfulminat hergestellt und sein Molekulargewicht durch Gefrierpunktsniedrigung und durch seine Leitfähigkeit nach der Ostwald-Waldenschen Regel eindeutig bestimmt zu haben, subjektiv nicht groß, wenn auch der einfache Kunstgriff, aus Knallquecksilber unter absolutem Alkohol oder Äther durch Natriumamalgam wasserfreies Salz zu erhalten, übrigens prinzipiell nicht ohne Bedeutung ist für die Herstellung hydrolytisch spaltbarer und daher schwer zugänglicher Salze positiverer Metalle aus den meist leicht zugänglichen, weil unlöslichen Edelmetallsalzen schwacher Säuren, wie der Knallsäure oder Stickstoffwasserstoffsäure u. a., und daher an sich nicht unwichtig sein dürfte. Im Effekt aber bedeuten meine Versuche (a. O.), die zu keinem anderen Zwecke angestellt waren, den durchaus notwendigen Schlußstein für die Ermittlung der Konstitutionsformel der Knallsäure und verdienen daher entsprechende geschichtliche Erwähnung, während Hr. Wieland das Wesentliche meiner ausführlichen diesbezüglichen Abhandlung in dem Ersatz von Wasser durch Alkohol zur Herstellung von Natriumfulminat sieht und sie bei diesem Salz gelegentlich nur in einer knappen Fußnote erwähnt.

Zu dem zweiten Punkte des erwähnten Absatzes der Wielandschen Monographie ist zu bemerken, daß das Problem des technischen Knallquecksilber-Prozesses noch keineswegs lückenlos gelöst ist. Während ich selbst in meinen Bemühungen um die Aufklärung desselben<sup>2)</sup> nicht nur den Weg vom Alkohol über den Aldehyd wahrscheinlich gemacht hatte, sondern auch auf Grund ausgeführter negativer Versuche über die Herstellung von Knallquecksilber aus allen möglichen mono-carboniden Substanzen und über die Rolle der höheren Stickoxyde auch schon die zweite Stufe, den Nitroso-aldehyd angenommen, auch die dritte Stufe des Wielandschen Schemas für diesen Pro-

<sup>1)</sup> L. Wöhler, diese Berichte 38, 1351 [1905].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 1345—1359 [1905].

zeß, die Nitroso-essigsäure als solche in Erwägung gezogen, aber auf Grund eines auch beschriebenen negativen Versuches damit das Schema nicht fortgeführt hatte, wird diese hypothetische Stufe von Wieland wieder herangezogen, der Übergang von Nitrosoessigsäure in Methylnitrolsäure nach Ponzio als vierte Stufe angefügt und ihr von Wieland nachgewiesener Zerfall in Knallsäure als letzte angesehen. Abgesehen davon, daß ich Isonitrosoessigsäure nicht in Knallquecksilber überführen konnte, ist auch noch nicht geprüft, ob beim Einführen von Methylnitrolsäure in den Knallquecksilber-Prozeß nach meinem Vorgehen, d. h. bei ihrer Behandlung mit in Salpetersäure gelöstem Quecksilber, Erwärmen und Verdünnen mit Wasser, Quecksilberfulminat erzeugt wird. Nitromethan, das hierbei Methylnitrolsäure als Zwischenprodukt geben sollte, erzeugt jedenfalls kein Knallquecksilber, wie ich mitteilen kann, auch dann nicht, wenn es mit Nitrit versetzt und dann in den Knallquecksilber-Prozeß eingeschaltet wird. Der negative Erfolg mit Isonitrosoessigsäure legt den Gedanken nahe, daß von dem von mir angenommenen Nitrosoaldehyd der Weg vielleicht über Nitrolaldehyd oder auch über andere mögliche Zwischenstufen geht. Ein Schema für diesen Prozeß wird aber immer erst nur wahrscheinlich, wenn die einzelnen Phasen mit der beim Knallquecksilber-Prozeß beobachteten Geschwindigkeit unter den gleichen Bedingungen Quecksilberfulminat erzeugen.

### Berichtigung.

Jahrgang 41, S. 2701, 137—158 mm v. u. sind die Angaben über das Chinaldin-jodmethylat zu streichen, da sie auf Verwechslung beruhen.