

methyl gefügt, und die Mischung 3—4 Stunden am Rückfluß gekocht. Darauf wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedunstet, bis sich der größte Teil des Alkohols verflüchtigt hat, und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung hinterläßt, auf dem Wasserbade eingedunstet, einen brauner, pulvrigen Rückstand, der in heißem Wasser aufgenommen und mit Tierkohle gekocht wird. Beim Erkalten der filtrierten Lösung setzt sich das *N*-Methyl-isoemetin-dijodmethyatl amorph und harzig an den Wänden des Gefäßes ab. Zur Reinigung wird es noch zweimal aus kochendem Wasser, event. unter Tierkohle-Zusatz, umgeschieden, wobei der sich zuerst absetzende Anteil, der noch ein wenig gelb gefärbt war, abgetrennt wurde. Schließlich wird die so gereinigte Verbindung in absolutem heißem Alkohol aufgenommen und diese Lösung in dünnem Strahl in absoluten Äther gegossen. Dabei fällt das *N*-Methyl-isoemetin-dijodmethyatl in weißen Flocken aus, die abgenutscht und mit Äther gewaschen wurden.

Der Schmelzpunkt der Verbindung ist nicht scharf, er liegt etwa zwischen 185—195° (unkorr.).

Alle Krystallisationsversuche blieben ergebnislos. Aus Alkohol setzt sich die Verbindung amorph ab. Aus Wasser fällt sie bei gewöhnlicher Temperatur harzig, bei starkem Abkühlen flockig aus; doch schon beim Anwärmen auf gewöhnliche Temperatur ballen sich diese Flocken zu einer halbfesten, wachsähnlichen Masse zusammen.

0.1105 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2003 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1502 g Sbst.: 0.0896 g AgJ.

C₂₉H₃₉N₂O₄·CH₃, (CH₃J)₂. Ber. C 49.33, H 6.21, J 32.63.
Gef. » 49.44, » 6.20, » 32.25.

88. Lothar Wöhler und F. Martin: Über neue Fulminate und Azide.

[Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Technischen Hochschulen
Karlsruhe und Darmstadt.]

(Eingegangen am 16. Februar 1917.)

I. Fulminate.

In den Untersuchungen über die Konstitution der Knallsäure bildeten den Schlußstein die Molekulargewichts-Bestimmungen am wasserfreien Natriumsalz der Knallsäure. Durch Messung von Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit seiner wäßrigen Lösung führen sie zu der Formel: CNO Na¹). Die Darstellung des Natriumfulminats glückte

¹) L. Wöhler, B. 38. 1351 [1905]; 43, 754 [1910].

nach dem einfachen Verfahren, Natriumamalgam auf Knallquecksilber unter Alkohol einwirken zu lassen.

Außer dem Quecksilber- und Silberfulminat und dem wasserfreien Natriumsalz — in wasserhaltigem Zustande und daher leicht zersetzblich war es schon von Ehrenberg erhalten — sind einfache Salze der Knallsäure bisher nicht bekannt, obwohl kaum eine andere Verbindung so sehr wie gerade die Knallsäure jedes Jahrzehnt des letzten chemischen Jahrhunderts beschäftigt hat¹⁾). Bei doppelter Umsetzung in wäßriger Lösung entstehen infolge des schwachen Charakters der Knallsäure oft Komplexe, wie das Kalium-Silberfulminat Liebigs, oder basische Salze durch hydrolytische Spaltung. Der komplizierte Knallquecksilber-Prozeß²⁾ zur Darstellung aus Alkohol und Salpetersäure ist nur noch beim Silbersalz anwendbar, schon beim Kupfersalz versagt er, weil nur unlösliche Salze dabei beständig sind, infolge des Oxydationsvorganges aber nur die höheren Oxydationsstufen entstehen, die zumeist löslich sind, und deshalb weiterer Zersetzung unterliegen.

Und doch bietet gerade die Knallsäure durch ihre festgestellte Einfachheit, ebenso wie die Stickstoffwasserstoffsäure, Gelegenheit, durch Kenntnis der ganzen Reihe ihrer Salze den Einfluß der Affinitätsabstufung der Metallbasen — aus der Spannungsreihe geschlossen — auf die explosiven Eigenschaften zu erforschen, auf die Empfindlichkeit gegen Schlag und Temperaturerhöhung, auf die Wärmeentwicklung, die Detonationsgeschwindigkeit und das Initiiervermögen. Die Beziehungen aber dieser physikalischen Konstanten zu einander sind wiederum von größter Wichtigkeit für die Explosivchemie, wie andererseits ein Vergleich dieser Konstanten in der einen Salzreihe der Fulminate mit denjenigen in der andern der Azide sehr belangreich ist.

Es ist nun gelungen, die zur Herstellung von Natriumfulminat benutzte Arbeitsweise chemischen Umsatzes von Knallquecksilber oder Knallsilber durch unedlere Metalle in Form von Amalgamen auf die Darstellung einer ganzen Anzahl neuer einfacher und wasserfreier Fulminate anzuwenden. Infolge der drohenden hydrolytischen Spaltung darf dies aber ebensowenig wie beim wasserfreien Natriumfulminat in wäßriger Lösung geschehen — mit Ausnahme des ganz unlöslichen Cuprofulminats —, weil die freie Knallsäure stark zur Polymerisation und zur Bildung polymerer Salze neigt. Durch den Umsatz entsteht ferner das edlere Metall aus dem Knallquecksilber oder -silber oft in unan-

¹⁾ R. Scholl, Entwicklungsgeschichte der Knallsäure, München und Leipzig 1893. II. Wieland: Die Knallsäure, Sammlung chemischer Vorträge 14, Heft 11/12 [1909].

²⁾ L. Wöhler und Theodorovits, B. 38, 1345 [1905].

genehm feiner Verteilung, die eine Abtrennung des neuen Fulminats sehr erschwert. Bei der Verwendung von Natriumamalgam und Knallquecksilber unter Äthylalkohol ließ diese Schwierigkeit sich überwinden, bei andern Salzen machte sie ein neues Lösungsmittel für das entstehende Fulminat notwendig, und trockener Methylalkohol bewährte sich dafür, aus dem sich dann mit Äther das Fulminat fällen läßt. So gelang es, die Fulminate des Kaliums und der Erdalkalien wie des Mangans zu gewinnen, über die später berichtet werden soll, und ferner diejenigen des Kupfers, Thalliums und Cadmiums, die explosivchemisch durch ihre Eigenschaften dem Knallquecksilber und -silber sowie den Aziden der Schwermetalle nahestehen, und die daher im Zusammenhang mit explosivchemischen Forschungen, über die gleichzeitig an anderer Stelle¹⁾ berichtet wird, zunächst beschrieben werden sollen.

Experimentelles.

Der Umsatz mit den Amalgamen erfolgte in einer mit Gummistöpsel geschlossenen Flasche auf der Schüttelmaschine mit nicht mehr als 1—2 g Quecksilber- bzw. Silberfulminat, und zwar, ebenso wie die Filtration und das Waschen mit Äther, im trocknen Wasserstoff. Über Chlorcalcium neben Phosphorpentoxyd wurde im Vakuum getrocknet. Es versteht sich, daß bei den Versuchen mit den hochexplosiven Stoffen die größte Vorsicht geboten ist. Um Schädigungen durch örtliche Wirkung bei Explosionen zu vermeiden, muß mit langgestielten Werkzeugen, mit Schutzbrille und Gesichtsmaske gearbeitet werden. Niemals dürfen diese empfindlichen Stoffe in Glastöpselgläsern aufbewahrt werden, da die Stauteilchen mancher von ihnen am Glas schon beim Aufsetzen des Stöpsels detonieren und damit die ganze Masse im Glase zur Zündung bringen.

Das Knallquecksilber wurde dargestellt durch Eingießen der Lösung von 50 g Metall in 600 g Salpetersäure [1.4], mit einem Zusatz (zur »Bleichung«, wie früher berichtet) von je 0.6 g Kupfer und Salzsäure (1.18), in 600 ccm Alkohol (95%). Es wurde durch Auflösen in Cyankalium und Wiederausfällen unter Eiskühlung mit Salpetersäure gereinigt. Silberfulminat wurde aus 5 g Metall, gelöst in 155 g Salpetersäure (1.3), durch Eingießen in 150 ccm Alkohol (95%) gewonnen und direkt verwandt.

Die relativ geringe Zerfallswärme im Vakuum wurde von den Fulminaten und Aziden in einem kleinen Berthelot-Mahlerschen Kalorimeter gemessen, dessen Wandungen mit Glaswolle ausgekleidet waren als Schutz gegen die Metallprojektilen bei der Detonation.

¹⁾ Vergl. Z. Ang. 30, 33 [1917] und Z. f. Schieß- und Sprengstoffwesen 12, 1, 18 ff [1917].

1. Cadmiumfulminat.

Das benötigte Amalgam wurde aus konzentrierter Cadmiumsulfatlösung über ca. 50 g Quecksilber als Kathode im Becherglase mit 0.8 Amp in 6 Stunden erhalten, war also etwa 20-prozentig. und wurde mehrfach mit Wasser, dann mit Methylalkohol gewaschen, zuletzt mit solchem, der über Bariumoxyd destilliert war (und zwar mit hohem Aufsatz von Glasperlen und -Wolle, weil das Destillat sonst schwer frei zu erhalten ist von Baryt).

2 g Knallquecksilber wurden unter Zusatz von 30 ccm wasserfreiem Methylalkohol unter Eiskühlung mit dem Amalgam 25 Minuten geschüttelt, bis eine Probe der durch gehärtetes Filter filtrierten Lösung mit Zinchlorür keine Reaktion auf Quecksilber mehr ergab. Die alkoholische Lösung des Fulminats wird ohne Eiskühlung durch Polymerisation rasch gelb, noch schneller der Trockenrückstand nach der Verdampfung des Alkohols. Im Wasserstoffstrom wurde in wasserfreiem Äther hineinfiltriert und auch damit nachgewaschen, das völlig weiße Fulminat im Vakuum getrocknet. Es enthält danach noch an 2% Methylalkohol, den es erst beim vorsichtigen vielstündigen (24 Std.) Erhitzen im Vakuum auf 55° über Phosphorpentooxyd sehr schwer und noch unvollkommen entläßt.

Der Nachweis des Alkohols erfolgte nach Destillation der Fulminatlösung im vorgelegten Wasser durch Zusatz wäßriger Silbernitratlösung zwecks Fulminatfällung und mehrfacher Oxydation des ersten Destillats mit einer elektrisch glühenden Kupferspirale zu Formaldehyd, der durch Rotfärbung von Phloroglucin in gewohnter Weise erkannt wurde.

Die Cadmiumbestimmung kann elektrolytisch aus Cyankaliumlösung nicht direkt erfolgen, obwohl sonst diese Methode der Cadmiumbestimmung, wie wir uns überzeugten, ausgezeichnet ist, weil der Knallsäure-Rest zu hohe Resultate infolge kohlenstoffhaltiger Abscheidungen veranlaßt. Das Metall wurde vielmehr nach mehrfachem Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen als Sulfat bestimmt, ebenfalls eine vortreffliche Bestimmungsart. Die Fulminatbestimmung wurde ähnlich der Volhardischen Cyanidanalyse ausgeführt mit Silbernitrat im Überschuß, der nach der Filtration mit Rhodanammonium und Eisenalaun als Indikator festgestellt wird. Da aber Silberfulminat in Wasser sich nicht unbedeutlich löst, und sich daher zu niedrige Fulminat-Werte ergeben, so wurde alkoholisches Silbernitrat benutzt und methylalkoholische Fulminatlösung.

Cd(CNO)₂. Ber. Cd 57.23, CNO 42.77.

Gef. » 56.6, » 42.34.

Danach enthielt das Fulminat noch 1% Methylalkohol, vermutlich als Krystallalkohol, da der Rückstand der methylalkoholischen Lösung beim Abdunsten im Vakuum unter dem Mikroskop als doppelbrechend erkannt wurde.

Bei trockner Aufbewahrung ist das weiße Salz durchaus beständig, in Alkohol ziemlich löslich, im Methylalkohol leicht, in Wasser sehr leicht löslich, aber hier durch Hydrolyse und Absorption von Kohlensäure, wie durch Polymerisation der entstandenen Knallsäure ziemlich zersetzblich.

Die Zerfallswärme, im Kalorimetervakuum gemessen, betrug für 1 g als Mittel von 2 Bestimmungen (475 und 465 cal.) 470 cal. Angewandt wurde hierzu etwa je 0.25 g. Infolge der hohen Dichte zusammen mit der großen Detonationswärme hat das Cadmiumfulminat als Explosivstoff eine besonders große Arbeitsdichte aufzuweisen, welche große Brisanz vermuten läßt, d. h. große Effektdichte, also Arbeitsdichte in der Zeiteinheit. In der Tat haben wir das Cadmiumfulminat als einen allerbrisantesten Stoff befunden. Die Empfindlichkeitsbestimmung gegen Temperaturerhöhung und Schlag ergab an nähernd die Empfindlichkeit wie Knallquecksilber¹⁾.

2. Thalliumfulminat.

100 g Amalgam (10-prozentig), aus Thalliumspänen und Quecksilber durch direktes Mischen bei Zimmertemperatur gewonnen, wurden unter absolutem Alkohol — über Bariumoxyd destilliert — mit 1—2 g Knallquecksilber 24 Stdn. in einer Wasserstoff-Atmosphäre im dunklen Glase geschüttelt. Die Suspension wurde danach in strömendem Wasserstoff vom Amalgam abgeschlämmt, nach dem Absetzen mit absolutem Alkohol mehrfach gewaschen, dann von suspendiertem Quecksilber durch Schlämmen befreit und auf ein Filter gebracht, mit absolutem Äther gedeckt und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Das weiße krystallisierte Produkt ist vor Feuchtigkeit zu wahren, da es sehr leicht hydrolysiert wird. Es färbt sich im Lichte oberflächlich gelb, wie auch manche Schwermetallazide dies tun²⁾, eine Veränderung, die wohl wie dort auf Abscheidung feinverteilten Metalls im Sonnenlichte zurückzuführen, aber so geringfügig ist, daß ebensowenig wie bei den Aziden Zusammensetzung und insbesondere explosive Eigenschaften dadurch irgendwie verändert werden. Auch kleine Mengen von verunreinigendem, feinverteiltem Quecksilber beeinflussen diese nicht.

Die Thalliumbestimmung als Oxyd nach seiner Oxydation ergibt zu niedrige Zahlen, sie geschah daher durch das Jodür³⁾. Das Fulminat wird dazu mit verdünnter Schwefelsäure gelöst, das beigemengte unlösliche Quecksilber abfiltriert und gewogen, nach der genauen Neutralisation der Lösung durch $\frac{1}{4}$ ihres Volumens an 5-prozentiger Jodkaliumlösung das Jodür gefällt,

¹⁾ Ausführung nach L. Wöhler, B. 46, 2048 [1913].

²⁾ L. Wöhler und Krupko, B. 46, 2048 [1913].

³⁾ C. r. 113, 544 [1891], J. 1891, 2498; Fr. 30, 342 [1891].

filtriert und an der Luft getrocknet. Die Hauptmenge wird im Porzellantiegel nochmals bei 100° getrocknet und dann gewogen, der kleine Rest auf dem Filter in $\frac{2}{1}$ -n.-Salpetersäure gelöst, von neuem mit Jodwasserstoff gefällt, eingedampft und für sich ebenso behandelt wie die Hauptmenge.

Zur maßanalytischen Fulminat-Bestimmung des in Alkohol unlöslichen Thalliumfulminates mit Silbernitrat wurde es zunächst durch Schütteln ($\frac{1}{2}$ Stde.) mit 7–10 ccm 5-prozentigen Zinkamalgams, aus den Metallen durch Erwärmen gewonnen, auf 0.5 g suspendiertes Fulminat unter 100 ccm absolutem Methylalkohol in gekropftem Maßkölbchen in gelöstes Zinkfulminat verwandelt. 25 ccm der Lösung wurden dann herauspipettiert, mit 50 ccm alkoholischer $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung versetzt, auf 100 ccm aufgefüllt, und 50 ccm des Filtrats mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonium und Eisenlösung titriert.

Tl CNO. Ber. Tl 82.92, CNO 17.08.
Gef. » 82.5, 82.7, » 16.90.

Die Explosionswärme beträgt nur 223 cal./g, die Temperatur- und Schlagempfindlichkeit ist aber größer als die von Knallquecksilber und -cadmium und am größten von allen uns bisher bekannt gewordenen Fulminaten. Auch vermag schon Salpetersäure es zur Explosion zu bringen. Trotz seiner besonders hohen Dichte und Empfindlichkeit hat das Thalliumfulminat infolge der geringen Detonationswärme und relativ geringen Gasentwicklung nur geringe Arbeitsdichte und zeigt auch nur recht geringe Brisanz, als deren brauchbares Maß die Initialwirkung auf Sprengstoffe gilt, so daß man unter gleichen Bedingungen, z. B. zur Detonation von Pikrinsäure, zehnmal so viel wie vom Kadmiumfulminat oder Knallsilber und zwanzigmal so viel braucht wie von Bleiazid.

3. Cuprofulminat.

Das Cuprofulminat ist infolge seiner Unlöslichkeit der hydrolytischen Spaltung kaum ausgesetzt. Seine Darstellung geschieht daher durch langes Schütteln — unter Wasser und in einer Wasserstoff-Atmosphäre — von 2 g suspendiertem Knallsilber mit 12–20 ccm plastischem Kupferamalgam, das elektrolytisch aus konzentrierter Sulfatlösung an kathodischem Quecksilber erhalten wird. Die Umsetzung ist beendet, wenn die Lösung des Niederschlags in Schwefelsäure nach der Filtration frei ist von Quecksilbersalz. Um die Verunreinigung des Fulminats durch feinverteiltes kolloides Quecksilber zu vermindern, das sonst die ganze Flüssigkeit dunkelbraun färbt, setzt man vor dem Schütteln 2 Tropfen $\frac{2}{1}$ -n.-Schwefelsäure hinzu. Man wäscht im Wasserstoff als Schutz gegen Oxydation zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, mit wasserfreiem Äther und trocknet im Vakuum zur Konstanz.

Zur Kupferbestimmung löst man kalt in Schwefelsäure und versetzt mit Ammoniak, um beigemengtes metallisches Quecksilber abfiltrieren und wägen

zu können — es beträgt leicht bis zu 1% —, dampft mit Schwefelsäure ein, bis die Knallsäure verjagt ist und elektrolysiert. Der Knallsäurerest wird genau wie beim Thalliumfulminat nach seiner Überführung in lösliches Zink-fulminat bestimmt, weil das Cuprosalz direkt zugesetztes Silbernitrat zu Metall reduziert.

Cu CNO. Ber. Cu 60.21, CNO 39.79.
Gef. → 60.0, 60.1, 59.8, → 38.9, 39.8.

Das Cuprofulminat ist ganz hellgrau mit einem Stich ins Grüne — vielleicht sogar weiß, wie Chlorür, wenn es durch Licht unbeeinflußt ist — und, trocken aufbewahrt, auch beständig, an feuchter Luft aber leicht oxydierbar.

Die Detonationswärme beträgt für 1 g 508 cal. Die Empfindlichkeit gegen Erwärmung ist etwa die des Knallquecksilbers und -cadmiums, gegen Schlag ist es etwas weniger empfindlich als dieses. Seine Dichte ist geringer als die der anderen Schwermetallfulminate, seine Arbeitsdichte daher nur wenig größer als die des Thallosalzes, seine Brisanz aber ist wesentlich größer und steht der des Cadmium-fulminats nicht viel nach.

II. Azide.

Normale einfache und wasserfreie Azide der Schwefelammoniumgruppe sind bisher nicht bekannt geworden. Aus den oben angegebenen Gründen ist es aber sehr erwünscht, ihre explosivechemischen Eigenschaften zu kennen, die Reihe der Schwermetalloxyde durch sie zu vervollkommen. Nur wasserhaltiges Nickelazid und Kalium-doppelsalze des Nickels und Kobalts sind bekannt¹⁾. Die gesuchten Salze sind infolge ihrer Löslichkeit hydrolytisch leicht spaltbar unter Bildung unlöslicher Salze²⁾. Das Nickel-, Kobalt-, Zink- und Manganazid ließen sich nunmehr gewinnen aus den Carbonaten und einer ätherischen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure. Diese bildet sich gefahrlos, wenn man in das Gemenge von 100 ccm Äther und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure allmählich 5 g feingepulvertes Natriumazid einträgt, schüttelt und das Natriumsulfat abfiltriert. Die Lösung erregt beim Einatmen Schwindel und Kopfweh, ist daher vorsichtig zu handhaben. Die Einwirkung geschieht nur sehr langsam und ist selbst auf der Schüttelmaschine erst nach 3—4 Tagen beendet, um so eher, wenn man trockne und feinstverteilte, also kalt gefällte Carbonate verwendet. Das Ende des Umsatzes beobachtet man an der vollkommenen Wasserlöslichkeit der Suspension, die dann mit Äther gewaschen wird. Für Zinkazid läßt sich gleich-

¹⁾ Curtius und Darapsky, J. pr. [2] 61, 418 [1900].

²⁾ Curtius und Rissom, ebenda [2] 58, 292 [1898].

wertig auch das durch Curtius und Rissom bekannte basische Azid als Ausgangsstoff verwenden, das beim Mangan notwendig dazu dienen muß, weil das einfache Carbonat hier gar zu träge reagiert. Leider entstehen die Azide auch auf diesem Wege nicht wasserfrei, und durch nachträgliches Trocknen war nur das Azid des Mangans völlig, das des Zinks nahezu wasserfrei zu gewinnen.

Versuche, das normale Ferri- und Chromiazid auf ähnliche Weise zu erhalten, gelangen dagegen nur unvollkommen.

Das wasserfreie Cuproazid CuN_3 ist als weiteres neues Azid bereits vor einiger Zeit von uns beschrieben worden¹⁾.

Die Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure geschah nach Curtius und Rissom durch Destillation mit Schwefelsäure und Titration einer vorgelegten Lauge bekannten Gehalts, die der Metalle im Destillationsrückstande elektrolytisch oder sonst gravimetrisch. Die Berechnung bezieht sich auf die wasserfreie Summe der beiden Bestandteile, die des Wassers auf die angewandte Substanz.

1. Nickelazid.

NiN_6 .	Ber. Ni 41.07,	N 58.93.
	Gef. » 41.3, 41.0	» 57.71, 59.0.

Das aus Äther erhaltene sandige grüne Pulver löst sich leicht in Wasser, scheidet aber infolge Hydrolyse alsbald grüne Flocken ab.

Es zieht Wasser an. Das gebundene Wasser — etwas mehr als einem Mol Reaktionswasser entsprechend (13%) — wird außerordentlich fest gehalten, zum Teil noch nach mehrwöchentlichem Stehen im Vakuum neben Phosphorpentoxyd. Bei 60° aber schon wird mit meßbarer Geschwindigkeit Stickstoff abgespalten, so daß es ganz wasserfrei nicht unzersetzt erhalten wurde.

Nickelazid ist besonders empfindlich gegen Reibung. Schon schwaches Drücken oder Reiben zwischen Metall und Glas führt zur heftigsten Explosion. Darstellung und Untersuchung erfordert daher größte Vorsicht.

2. Kobaltazid.

CoN_6 .	Ber. Co 41.20,	N 58.80.
	Gef. » 41.36, 41.39,	• 58.64, 58.5.

Neben dem rötlichbraunen Pulver von kleinen, gerundeten Kristallen des normalen wasserhaltigen Azids entsteht im Äther eine rotbraune Lösung, wobei eine ätherlösliche komplexe Kobaltstickstoffwasserstoffsäure, ähnlich den Kobaltcyanwasserstoffsäuren. Demgemäß fällt daraus mit Silberlösung nicht das weiße Azid, sondern eine braunrote Fällung, ein komplexes Silbersalz. Der Wasser gehalt, seine geringe Tension, die leichte Zersetzung und Löslich-

¹⁾ B. 46, 2053 [1913].

keit des Azids in Wasser, wie seine Hydrolysierbarkeit gleichen völlig den betreffenden Eigenschaften des Nickelazids. Gegen Reibung ist es wenn möglich noch empfindlicher als das Nickelsalz und detoniert leicht sogar zwischen Pappe. Da es sehr brisant ist, so übertrifft der Umgang damit an Gefährlichkeit bei weitem den mit Silber- und Bleiazid.

3. Zinkazid.

ZnN_6 . Ber. Zn 43.71, N 56.29, H_2O —
 Gef. » 43.68, » 56.34, » 8.25 (nach 1-täg. Trocknen).
 » » 43.63, » 56.36, » 0.71 (nach 5-täg. Trocknen).

Das wasserhaltige, weiße, sandige Pulver besteht aus langen säulenförmigen Krystallen und ist hygroskopisch und hydrolysierbar wie Nickel- und Kobaltazid, es riecht daher an der Luft nach freiem Azoimid und bildet mit Wasser basisches Salz, mit Stickstoffwasserstoff oder Natriumazid aber eine klare Lösung unter Komplexbildung. Zinkazid verpufft beim Zünden nur wie die Erdalkaliazide und detoniert erst bei kräftigem Schlag.

Auch aus ätherischem Azoimid und metallischem Zink bildet sich Azid, aber zugleich entsteht, wie schon nach Curtius und Darapsky in wäßriger Lösung, durch Reduktion Ammoniak, wie wir u. a. es ähnlich auch früher¹⁾ am Bleiazid beobachteten, und Spuren von Hydrazin.

4. Manganazid.

MnN_6 . Ber. Mn 39.49, N 60.51, H_2O —.
 Gef. » 39.59, » 60.42, » 3.07 (nach 2-täg. Trocknen).
 » » 39.39, » 60.61, » — (nach 5-täg. Trocknen).

Das sandige, krystalline, weiße, normale Azid, aus dem amorphen, basischen schon nach kurzem Schütteln mit der ätherischen Säure entstanden, ist hygroskopisch und oxydiert sich dabei infolge Hydrolyse zu schwarzbraunem Dioxyhydrat, rasch bei trocknem Erhitzen auf 100°. Das Azid ist empfindlicher und brisanter als das Zinksalz, ohne aber die hohe Empfindlichkeit des Kobalt- und Nickelazids zu erreichen.

5. Ferriazid.

Schüttelt man trocknes Ferrisulfat unter absolutem Methylalkohol mit Natriumazid und verdunstet die tiefdunkelrote Lösung im Vakuum neben Kali und Phosphorpentoxyd, so erhält man hygroskopische schwarzbraune Blättchen als Rückstand, die beim Lösen in Wasser

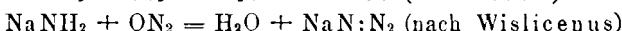
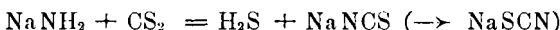
¹⁾ B. 46, 2053 [1913].

sich unter Abspaltung von Azoimid hydrolysieren und daher auch etwas zu geringen Stickstoffgehalt bei der Analyse ergeben.

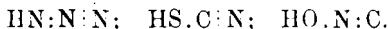
FeN₉. Ber. Fe 30.66, N 69.34.

Gef. » 32.18, 33.17, » 67.83, 66.84.

Die charakteristische intensive Rotfärbung der Lösung erinnert so sehr an die des Ferrirhodanat-Komplexes, daß sie zusammen mit einem Vergleich der analogen Bildung beider Natriumsalze:



die Analogie mit der 4-gliedrigen Rhodanwasserstoffsäure oder richtiger des Iso-Rhodanwasserstoffs nahelegt. Sie bildet dadurch eine neue Stütze der Angeli-Thieleschen Annahme von der offenen Konstitution der Stickstoffwasserstoffsäure und schlägt gleichzeitig hierdurch die Brücke zu der ähnlich konstituierten Knallsäure analoger explosiver Eigenschaften:



6. Chromiazid.

Aus kalt gefälltem Chromihydroxyd erhält man durch Schütteln mit einer alkoholischen Stickstoffwasserstoffsäure eine dunkelgrüne Lösung, nach deren Verdunsten im Vakuum eine schwarzgrüne hygroskopische Masse verbleibt. Ihre klare Lösung trübt sich erst nach Tagen, gibt mit Ammoniak oder Alkali erst beim Kochen Hydroxyd, mit Silberlösung kein weißes Azid, sondern eine grüne Fällung, so daß ein komplexes Oxyd vorliegt, dessen Gehalt an Chrom und Stickstoff zwischen demjenigen einer Azidosäure $[\text{Cr}(\text{N}_3)_4]\text{H}$, und einer »basischen« Azidohydroxosäure, $[\text{Cr}(\text{N}_3)_3\text{OH}]\text{H}$, liegt. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht, da sie, ebenso wie das Ferriazid, nur mäßig explodiert, für unsere Zwecke also zunächst nicht von Bedeutung ist.

$[\text{Cr}(\text{N}_3)_3\text{OH}]\text{H}$. Ber. Cr 29.20, N 70.80.

$[\text{Cr}(\text{N}_3)_4]\text{H}$. » 27.08, » 72.92.

Gef. » 27.86, 27.81, » 72.13, 72.19.

Zum Vergleich seien schließlich mit den spezifischen Detonationswärmern der neuen Azide zugleich die einiger bekannten Azide, sowie die der bekannten und der neuen Schwermetallfulminate angeführt, die wir wie beschrieben bestimmt haben.

Silberazid	452 cal./g	Manganazid	676 cal./g
Bleiazid	364 »	Calciumazid	625 »
Cuproazid	582 »	Strontiumazid	295 »
Mercuroazid	266 »	Knallquecksilber	397 »
Cadmiumazid	558 »	Silberfulminat	470 »
Thalloazid	232 »	Cuprofulminat	508 »
Nickelazid	656 »	Thallofulminat	223 »
Zinkazid	360 »	Cadmiumfulminat	470 »

Zusammenfassung.

1. Die bisher unbekannten einfachen Fulminate des Cadmiums, Thalliumoxyduls und Kupferoxyduls wurden mit Hilfe der Amalgame aus Silber- und Quecksilberfulminat dargestellt und charakterisiert.

2. Aus Carbonaten oder basischen Aziden wurde mit ätherischer Azoinidlösung neben dem schon bekannten wasserhaltigen Nickelazid neu das Kobalt-, sowie Zink- und Manganoazid gewonnen, während Ferri- und Chromiazid als nicht einheitliche Komplexe entstanden.

89. W. Borsche und B. G. B. Scholten: Über einige neue Diphenyl-Abkömmlinge¹⁾.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 19. Februar 1917.)

Die im Folgenden veröffentlichten Versuche knüpfen an eine Untersuchung über Abkömmlinge des *o*-Oxy-diphenyls an, die der eine von uns schon vor längerer Zeit begonnen hatte, dann aber wegen des nur schwierig in größerer Menge zu beschaffenden Ausgangsmaterials zunächst unvollendet abbrechen mußte. Vor einigen Jahren ist dieses jedoch technisch zugänglich geworden, und das hat uns angeregt, die Untersuchung wieder aufzunehmen und sie nach verschiedenen Richtungen hin abzurunden und weiterzuführen.

Das Ausgangsmaterial für die verschiedenen früher²⁾ beschriebenen *o*-Oxy-diphenyl-Derivate bildete Phenyl-benzochinon-3-oxim (I.),



das in mäßiger Menge (7—8% der Theorie) entsteht, wenn man Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von Chinonoxim einwirken läßt.

Seine Zugehörigkeit zur Gruppe des *o*-Oxy-diphenyls (II.) war aus seinem Verhalten gegen Salpetersäure abgeleitet. Es wurde nämlich durch sie in ein Dinitro-oxy-diphenyl, $\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{OH})(\text{NO}_2)_2$, verwandelt, das unter denselben Bedingungen auch aus *o*-Oxydipheyl gewonnen werden konnte. Versuche, letzteres zum Phenylchinonoxim zu nitrosieren, hatten dagegen keinen rechten Erfolg gehabt, weil die geringe seinerzeit verfügbare Menge

¹⁾ Vergl. auch B. G. B. Scholten: »Über einige neue Diphenyl-Abkömmlinge«, Dissertation 1915.

²⁾ A. 312, 211, Göttingen [1900].