

362. Hans Rathsburg: Zur Kenntnis des Knallquecksilbers.

(Eingegangen am 27. Oktober 1921.)

Knallquecksilber wird bekanntlich in der Synthese¹⁾ und als Zündmittel benutzt. Es sind daher Feststellungen über die Natur und die Bestimmung der Nebenprodukte von Interesse, die es in mehr oder minder großer Menge enthält, wenn es nach der bekannten alten Methode durch Zugabe einer Salpetrigsäure-anhydrid enthaltenden Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure zu Alkohol hergestellt wird. Die Zahl der bei dem ziemlich stürmisch verlaufenden Prozeß entstehenden gasförmigen und festen Nebenprodukte ist außerordentlich groß, wie überhaupt der technische Knallquecksilberprozeß in seinen Einzelheiten, insbesondere der Grund für die Notwendigkeit eines außerordentlich großen Überschusses an Alkohol, noch wenig untersucht ist. Unter den wasserunlöslichen und daher bei dem rohen Knallquecksilber verbleibenden Nebenprodukten sollen sich außer Oxalaten auch noch unstabile stickstoff-reiche Mercuroverbindungen²⁾ befinden, und es wird nun vermutet, daß ihnen eine ähnliche Struktur mit einer Doppelbindung vom Typus der Mercabidverbindungen zwischen Quecksilber und Kohlenstoff zukommt, wie solche nach K. A. Hofmann³⁾ bekannt geworden sind.

1. Die Annahme des Vorhandenseins derartiger Nebenprodukte von ungesättigtem Charakter dürfte sich durch Permanganat-Verbrauch und Halogen-Addition bestätigen. Sowohl die erwähnte Oxymercabidverbindung nach Hofmann, erhalten durch Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit wäßrigem Alkohol und Natronlauge, verbrauchte Permanganat, und zwar für 100 g berechnet 144 ccm einer *n*/50-Kaliumpermanganat-Lösung, wie das in üblicher Weise hergestellte rohe Knallquecksilber, auch wenn man dazu reinen Alkohol verwendet. Umkristallisiertes Knallquecksilber, erhalten durch Lösen desselben in Ammoniak und Wiederausfällen mit Essigsäure oder Salpetersäure verbraucht dagegen überhaupt kein Permanganat und verhält sich auch anders bei der Halogen-Addition, z. B. gegen Jodlösung.

Wie in anderen Fällen tritt auch hier die selektive oxydative Wirkung des Permanganats, je nach dem verwendeten Mittel, in

¹⁾ Scholl, B. 32, 3492 [1899]; 36, 10, 322 [1903].

²⁾ Escales, Initialsprengstoffe, 143 [1917].

³⁾ K. A. Hofmann, B. 31, 1904, 2212 [1898]; Wieland, Die Knallsäure, 48 [1909].

welchem das Knallquecksilber für die Titration suspendiert ist, deutlich in die Erscheinung. In saurem Mittel ist der Permanganat-Verbrauch zumeist am größten, dagegen in neutraler wäßriger Suspension am geringsten, aber immerhin noch deutlich meßbar.

Der Verbrauch an $n_{/50}$ -Kaliumpermanganat wurde mit Einwagen von je 5–10 g Knallquecksilber in nachstehenden Suspensionen bestimmt und berechnete sich für 100 g wie folgt:

5.5 ccm $n_{/50}$ -K Mn O ₄ in wäßriger Suspension
35.6 ccm in bicarbonat-alkalischer Suspension
104.5 „ „ soda-alkalischer Suspension
166.6 „ „ natron-alkalischer Suspension
46.4 ccm bei Zusatz von Aluminiumsulfat
208.2 „ in schwefelsaurer Suspension
109.5 ccm $n_{/50}$ -Jodlösung mit oder ohne Schwefelsäure-Zusatz
240.6 „ „ -Bromlösung in wäßriger Suspension
327.5 „ „ -Bromlösung in schwefelsaurer Suspension.

Durch den Permanganat-Verbrauch läßt sich also reines von verunreinigtem Knallquecksilber leicht unterscheiden, was sich auf Grund der Färbung nicht allein beurteilen läßt; denn auch das unter Salzsäure-Zusatz hergestellte Knallquecksilber zeigt im auffallenden Licht eine ähnliche weiße Färbung wie umkristallisiertes Produkt, verbraucht jedoch Permanganat, und ist daher trotz seiner weißen Farbe nicht frei von leicht oxydierbaren Nebenprodukten.

Es braucht nicht erwähnt zu werden, daß die Knallquecksilber-Proben vor der Titration durch Waschen mit Wasser und Alkohol peinlichst von anhaftender Mutterlauge befreit wurden.

2. Hingegen läßt sich die Addition von Halogen, z. B. von Brom oder Jod, quantitativ nicht auswerten, da bekanntlich Knallquecksilber selbst mit Halogen unter Bildung von Verbindungen, beispielsweise der Zusammensetzung C₂N₂O₂Br₂, reagiert. Immerhin ist die Halogen-Addition, und zwar insbesondere die Reaktion mit Jod, ein Hinweis auf Quecksilbersalze von größerer Reaktionsfähigkeit, die dem Knallquecksilber beigemischt sind. Das in obiger Weise erhaltene rohe Knallquecksilber enthält nach der Behandlung bzw. Titration mit Jodlösung rote Kryställchen von Quecksilberjodid in mehr oder weniger großer Menge; umkristallisiertes Produkt dagegen nicht oder nur in weit geringerem Maße, je nach seinem Reinheitsgrad.

3. Das Vorhandensein leichtzersetzlicher Verbindungen im rohen Knallquecksilber findet auch dadurch seine Bestätigung, daß um-

krystallisiertes Produkt erheblich lagerbeständiger als rohes Knallquecksilber ist.

Nach $\frac{1}{2}$ -jähriger Lagerung in einem trocknen, auf 50–60° erhitzten Raum verlor rohes Knallquecksilber 3.6 % an Gewicht, umkrystallisiertes dagegen nur 0.2 %. Bei der Lagerung in einem feuchtwarmen Raum von 50–60° hatte rohes Knallquecksilber in derselben Zeit 7.6, umkrystallisiertes Produkt jedoch nur 0.5 % Gewichtsverlust erlitten. Die Zersetzungprodukte unter dem Einfluß von Wärme scheinen die weitere Zerlegung des Knallquecksilbers zu beschleunigen.

4. Auch der Nachweis und die Bestimmung des Oxalat-Gehalts von Knallquecksilber läßt sich vereinfachen. Bisher wurde hierzu nach Solonina¹⁾) das Quecksilber durch Schwefelammonium ausgeschieden und im Filtrat hiervon die Oxalsäure mit Calciumchlorid gefällt. Einfacher ist folgendes Verfahren, wobei man ohne Verwendung des lästigen Schwefelwasserstoffs bezw. Schwefelammoniums auskommt.

Etwa 3 g Knallquecksilber werden in 20-proz. Ammoniak gelöst, und die Hauptmenge des Fulminats, soweit sie nicht zersetzt ist, mit Essigsäure wieder ausgeschieden. Zum Filtrat bezw. zu einem aliquoten Teil der dekantierten, filtrierten klaren Lösung läßt sich die Oxalsäure quantitativ mit ca. $\text{H}_2\text{/}_1$ -Calciumchlorid ausfällen und als Calciumoxalat bezw. -oxyd zur Wägung bringen.

Beleganalysen:

Nach Solonina: 0.7500 g Knallquecksilber: 0.0047 g Calciumoxyd = 3.2 % Quecksilberoxalat.

Nach obiger Methode: 1.0000 g Knallquecksilber: 0.0063 g Calciumoxyd = 3.2 % Quecksilberoxalat.

Die Soloninasche Methode scheint infolge Oxydation einer geringen Menge Schwefel aus dem Schwefelammonium zu Sulfat, das dann als Calciumsulfat mitgewogen wird, oft etwas zu hohe Werte zu geben.

Vorstehende Verfahren geben also einen Anhalt für die Beurteilung des Reinheitsgrades von Knallquecksilber, sowohl in qualitativer und quantitativer Hinsicht. Außerdem dürften die geschilderten Reaktionen die Anschauung stützen, daß den Verunreinigungen des Knallquecksilbers in gewissem Sinne ungesättigter Charakter zukommt.

Nürnberg, den 25. Oktober 1921.

¹⁾ Ztschr. f. Schieß- u. Sprengstoffw. 5, 72 [1910].