erwiesen ist, seither nur aus Nitroverbindungen erhalten worden ist und zwar aus keiner, die weniger als 12 Atome Kohlenstoff im Molecül enthält.

Heidelberg, den 26. December 1856.

Ueber das Knallquecksilber und die Constitution der Knallsäure; von *L. Schischkoff*.

(Briefliche Mittheilung.)

In dem Folgenden theile ich Ihnen die Resultate meiner weiteren Untersuchungen über das Knallquecksilber und die Constitution der Knallsäure mit.

Die Betrachtung der so zahlreichen Reihe von Körpern, welche sich an den Typus Cyansäure oder die damit polymeren Substanzen anschließen, liefs mich fragen, ob die Knallsäure nicht ähnlicher Natur sei wie die Trigensäure, nach ihrer Constitution und ihrer Bildungsweise. Ich betrachte das Biuret $(C^2O^2NH)^2 \cdot NH_3$ als den der Knallsäure am nächsten stehenden Typus, und ich leite jene Säure von demselben ab, indem ich den Wasserstoff des Ammoniaks durch das dreibasische Radical C^4H^2X (wo $X = NO^4$) ersetzt denke.

Hiernach wäre die Zusammensetzung der Knallsäure $(C^2O^2NH)^2 \cdot N(C^4H^2X)$, welche Formel 3 Molecule Ammoniak repräsentirte. Durch eine entsprechende Substitution führe ich die Isocyanursäure (Fulminursäure) auf den Typus Harnstoff $C^2O^2 \cdot NH \cdot NH_3$, also auf 2 Molecule Ammoniak zurück, und gebe ihr die Formel $C^2O^2NH \cdot N \cdot C^4H^2X$. Es wäre somit zu beweisen, erstens dafs die Atomgruppe $NO^4 = X$ in diesen Verbindungen wirklich enthalten ist, und zweitens die Bildung oder besser gesagt die Präexistenz der zur Essigsäure-Reihe

gehörigen, als nitrirtes Acetonitril zu betrachtenden Verbindung $N \cdot C^4H^2X$.

Was die Beziehungen zwischen der Knallsäure und der Isocyanursäure betrifft, so habe ich meine früheren Ansichten nicht geändert, und die Gleichung

drückt somit die Spaltung der Knallsäure bei der Behandlung des Knallquecksilbers mit den Chlor- oder Jodverbindungen der Alkalimetalles aus. Denn außer der Anwesenheit von Kohlenstoff und Stickstoff in dem Niederschlag läßt sich auch mit Sicherheit die Bildung eines cyansauren Salzes nachweisen, wenn man ein Jodmetall an der Stelle eines Chlormetalls anwendet. Behandelt man den gelben Niederschlag mit einer Lösung von Jodkalium, so macht sich Ammoniakentwicklung bemerkbar und die filtrirte Flüssigkeit enthält ein cyansaures Salz, oder mindestens ein kohlenaures Salz, wenn die Einwirkung zu weit getrieben wurde.

Als ich Zink auf Isocyanursäure, oder auf ein isocyanursaures Salz bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken liefs, beobachtete ich, daß der Wasserstoff fast vollständig absorbiert wurde. Diese Thatsache, welche zusammen mit dem Verhalten der isocyanursauren Salze bei dem Erhitzen an die Eigenschaften der Nitroverbindungen erinnert, führte mich dazu, eine noch entscheidendere Reaction aufzusuchen.

Da das Schwefelwasserstoffammonium und das essigsaure Eisenoxydul nicht direct die Reaction der Nitroverbindungen ergeben, versuchte ich nach dem Rath von Herrn Kekulé die Einwirkung des unterchlorigsauren Kalks. Durch Behandlung der Isocyanursäure mit diesem Körper erhielt ich in der That reines Chlorpikrin $C^2(NO^4)Cl^3$. Diese Bildung einer Nitroverbindung ist ein entscheidender Beweis für die Präexistenz der Gruppe NO^4 in der Isocyanursäure und somit auch in den knallsauren Salzen. Außerdem weiß man, daß

die Isocyanursäure und alle ihre Verbindungen bei der Analyse mittelst Natron-Kalk nur zwei Dritttheile ihres Stickstoffgehalts in Form von Ammoniak entwickeln. Man weiß, daß die Isocyanursäure, verglichen mit der damit isomeren Cyanursäure, 2 Aequivalente Wasserstoff enthält, welche nicht durch Metalle vertretbar sind; ich suchte also ihre Vertretung durch die Gruppe NO^4 zu bewirken, indem ich wie gewöhnlich eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure anwendete, und ich erhielt, ohne daß sich auch nur Spuren röthlicher Dämpfe entwickelten, die folgende Reaction :

Die so entstehende Verbindung ist also Trinitro-Acetonitril, und ihre Bildung wäre ein Beweis für die Präexistenz einer zur Essigsäurereihe gehörigen Gruppe oder einer einfach-nitrierten Gruppe dieser Reihe. Diese Verbindung sieht ähnlich aus wie Campher, ist entzündlich, riecht durchdringend und sehr unangenehm, ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig, zersetzt sich aber bei 220° unter starker Explosion. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $41,5^\circ$. Wasser, Schwefelwasserstoff, Alkohol, die Alkalien, Ammoniak u. a. wirken auf diese Substanz sehr heftig ein. Bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs findet, aufser der gewöhnlich zwischen diesem Körper und Nitroverbindungen vor sich gehenden Reaction, auch noch die Fixirung von 2 Aequivalenten Wasserstoff statt, folgender Gleichung entsprechend :

Man würde so ein Nitril erhalten, wo zwei Wasserstoffmolecule durch 2 Molecule NO^4 und das dritte durch die Gruppe NH^4 ersetzt wären; es wird $\text{NC}^4(\text{NO}^4)^3$ bei dieser Reaction zu $\text{NC}^4(\text{NO}^4)^2(\text{NH}^4)$. Letztere Verbindung ist eine weißfe krystallinische Substanz, löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether; sie entwickelt bei dem Kochen mit

Aetzkali Ammoniak, unter Bildung eines Kalisalzes, welches die Gruppe NO^4 einschließt. Durch Behandlung des vorhergehenden Körpers mit Silberoxyd erhält man ein schönes Salz, das ziemlich löslich ist und 36,63 pC. Silber enthält, entsprechend der Formel $\text{C}^4\text{X}^2\text{Am}\left\{\text{NH}^3\text{Ag}\right\}\text{O}^4$, also dem Silberammoniumsalze einer von der Essigsäure in der Art sich ableitenden Säure, dafs man sich in dieser 2 Molecule Wasserstoff durch 2 NO^4 und das dritte durch Am gerade so ersetzt denkt, wie dieses für jenen Körper selbst angenommen wurde. Diese Reaction wäre nur eine Ueberführung eines Nitrils in das Ammoniaksalz der entsprechenden Säure. Nachdem ich unter Anwendung der genannten Agentien noch einige andere Körper erhalten hatte, versuchte ich das trinitroessigsäure Ammoniak in der gewöhnlichen Weise, durch Fixirung der Elemente von 2 H^2O^2 , zu erhalten; aber statt dessen erhielt ich nur die Zersetzungsproducte desselben, nämlich: $\text{C}^4\text{X}^3\text{N} + \text{H}^4\text{O}^4 = \text{C}^2\text{O}^4 + \text{C}^2\text{X}^3 \cdot \text{NH}^4$, entsprechend den Zersetzungsproducten der Essigsäure $\text{C}^2\text{O}^4 + \text{C}^2\text{H}^3 \cdot \text{H}$. Dieser bemerkenswerthe Körper ist gelb gefärbt, krystallisirt gut und erhält sich während einiger Tage. Wendet man an der Stelle des Wassers Alkohol an, so erhält man dieselbe Verbindung $\text{C}^2\text{X}^3 \cdot \text{NH}^4$, aber dann entwickelt sich keine Kohlensäure; diese trägt in diesem Fall zu der Bildung einer ätherartigen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit bei, deren Zusammensetzung mir noch unbekannt ist, welche aber wohl $(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{C}^2\text{X}^3 \cdot \text{Am}$ und somit der Sulfometholsäure $(\text{S}^2\text{O}^6)^2\text{C}^2\text{H}^3 \cdot \text{H}$ analog sein könnte.

Was die Bildung der Knallsäure bei Einwirkung des Alkohols auf die Salpetersäure betrifft, so fasse ich diese in folgender Weise auf: Einerseits bildet sich Cyansäure: $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2 + 2\text{NO}^3 = 2\text{CyO}^2\text{H} + 2\text{H}^2\text{O}^2$; andererseits bildet sich Nitroessigsäure, und beide geben bei gegenseitiger Einwirkung Knallsäure:

Diese Bildungsweise wäre der der Trigensäure analog :

Nach meinen Formeln für die Knallsäure und die Isocyanursäure erklärt man sich leicht die Gegenwart der Gruppe $(\text{C}^2\text{O}^2)\text{NH}$, welche sich in diesen Körpern so leicht nachweisen läßt, und ihre Verschiedenheit von der Cyansäure. Wenn die Gegenwart der Gruppe NO^4 einmal bewiesen ist, kann die Formel der Knallsäure nicht $\text{C}^4\text{N}(\text{NO}^4)\text{H}^2$ sein, sondern das Doppelte : $\text{C}^8\text{N}^2(\text{NO}^4)\text{H}^4\text{O}^4$. Diefs läßt sich durch die von Gladstone ausgeführte Reaction beweisen :

Durch secundäre Einwirkung würden die 2 Aequivalente Blausäure mit dem vorhandenen Schwefel Schwefelblausäure geben. Im Allgemeinen, wenn man die Formel der Knallsäure verdoppelt, erklärt man sich alle diese Reactionen leichter als nach der Formel $\text{C}^4\text{N}(\text{NO}^4)\text{H}^2$. Meine Formel erklärt auch den Unterschied zwischen dem der Cyangruppe angehörigen Wasserstoff und demjenigen, welcher noch von dem nitrirten Acetonitril übrig ist.

Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die Isocyanursäure glaube ich das einfach-nitrirte Acetonitril erhalten zu haben, welches ein entzündliches, dem Cyan ähnlich riechendes aber mit blauer Farbe brennendes und eine Lösung von essigsaurem Eisenoxydul roth färbendes Gas zu sein scheint.

Heidelberg am 26. December 1856.