

1½ Stdn. mit 225 ccm Hydroxylamin-Lösung, 8.25 g Chloralhydrat und 125 ccm Wasser gekocht. Das Nitroanilid fällt größtenteils schon aus der siedenden Lösung in gelblichen Kryställchen aus. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 204—206°; Ausbeute etwa 8 g.

0.1131 g Sbst.: 0.1915 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 21.1 ccm N (19°, 758 mm).

C₈H₇O₄N₃. Ber. C 45.93, H 3.35, N 20.10. Gef. C 46.19, H 3.62, N 20.33.

Isonitrosoacet-*m*-nitroanilid: Darstellung wie vorher; Ausbeute wieder etwa 80% der Theorie. Aus verd. Alkohol gelbliche Nadelchen vom Schmp. 181°.

0.0924 g Sbst.: 0.1559 g CO₂, 0.0300 g H₂O.

C₈H₇O₄N₃. Ber. C 45.93, H 3.35. Gef. C 46.03, H 3.63.

Isonitrosoacet-*o*-nitroanilid: Die Ausbeute an Rohprodukt war hier erheblich schlechter wie bei den Isomeren (nur etwa 20% der Theorie). Der Stoff krystallisiert aus heißem Wasser in gelben Nadeln und schmilzt bei 142°.

0.0663 g Sbst.: 11.9 ccm N (21°, 738 mm). — C₈H₇O₄N₃. Ber. N 20.10. Gef. N 20.23.

VI. Di-isonitrosoacet-*p*-phenylendiamin, C₁₀H₁₀O₄N₄ (V).

5.4 g *p*-Phenylendiamin (oder die entsprechende Menge seines Chlorhydrats) wurden in üblicher Weise mit 450 ccm Hydroxylamin-Lösung, 350 ccm Wasser und 16.5 g Chloralhydrat umgesetzt. Dabei lieferten sie 6.9 g bräunlicher Kryställchen, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, leicht in warmer verd. Natronlauge. Sie wurden zur Analyse durch Umfällen daraus gereinigt und veränderten sich bis 285° erhitzt nicht merklich.

0.0979 g Sbst.: 18.9 ccm N (18°, 758 mm). — C₁₀H₁₀O₄N₄. Ber. N 22.40. Gef. N 22.59.

1 g davon wurde in kleinen Anteilen in 10 g konz. Schwefelsäure eingetragen, deren Temperatur auf 70—80° gehalten wurde, und, als alles gelöst war, durch 30 ccm Wasser wieder ausgefällt. Der Niederschlag bildete nach dem Auswaschen und Trocknen ein rotbraunes Pulver, leicht löslich in verd. Alkalilauge, aber fast gar nicht in siedendem Wasser, Alkohol oder Eisessig, bis 285° nicht sichtbar verändert. Bei der Analyse lieferte es Werte, die auf nur einmaligen Ringschluß zum 5-[Isonitrosoacet-amino]-isatin (VI) deuten:

0.0841 g Sbst.: 0.1565 g CO₂, 0.0260 g H₂O. — 0.1138 g Sbst.: 18.3 ccm N (21°, 757 mm).

C₁₀H₄O₄N₂. Ber. C 55.53, H 1.87, N 12.99.

C₁₀H₇O₄N₃. » » 51.50, » 3.00, » 18.02.

Gef. » 50.77, » 3.45, » 18.60.

229. M. Kindscher: Über ein Vorkommen von Kautschuk in mitteldeutschen Braunkohlenlagern.

[Aus d. Staatlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 31. Mai 1924.)

In der Braunkohle der Cöthener Gegend finden sich vereinzelt Gewirre von Fasergebilden, die eine gelblichbraune Farbe besitzen, weich und schmiegsam sind und in ihrem Äußeren tierischen Haaren ähneln, so daß der Bergmann sie mit der Bezeichnung »Affenhaare« belegt hat. Das mikroskopische Bild läßt aber klar erkennen, daß, infolge des Fehlens jeder inneren Struktur, weder tierische Haare noch Pflanzenfasern in dem Material vorliegen können. Fig. 1 zeigt ein Fließ solcher Gebilde in natürlicher Größe (mit noch anhaftender Braunkohle), das mir durch Vermittlung des Hrn. Prof. Gothan von der Geologischen Landesanstalt Berlin aus der

Figg. 1—3 zu der Arbeit von E. Kindscher:
Über ein Vorkommen von Kautschuk in mitteldeutschen Braunkohlenlagern.
B. 57, 1152 [1924].

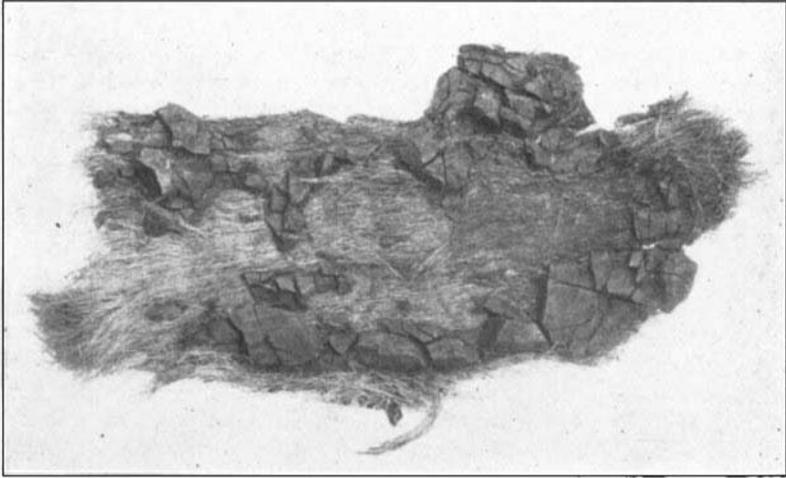


Fig. 1.

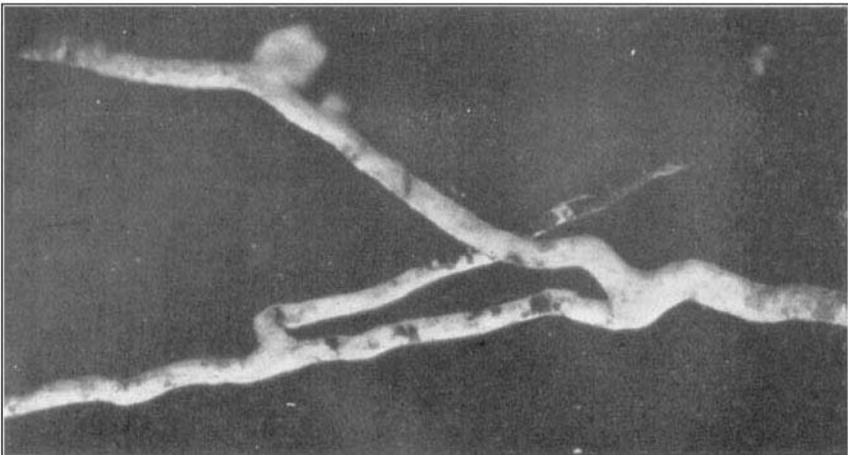


Fig. 2.

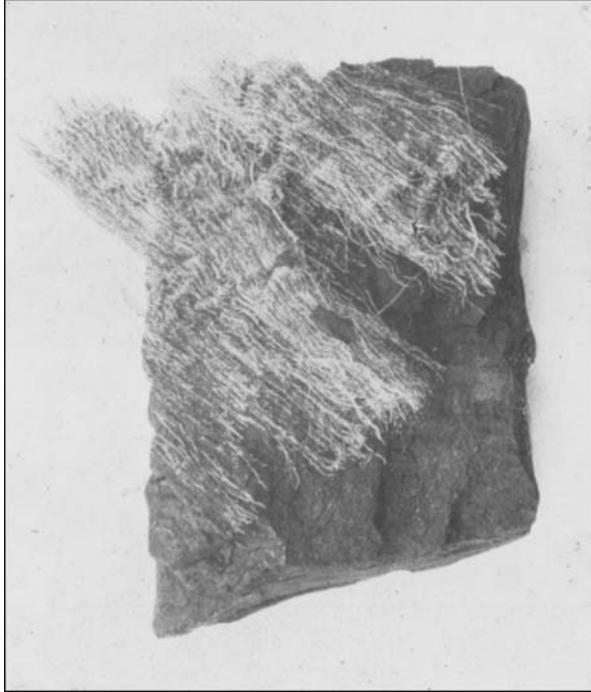


Fig. 3.

Sammlung dieser Anstalt überlassen wurde. Hr. Prof. Gothan, dem ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für seine Bemühungen aussprechen möchte, hatte beobachtet, daß diese »Affenhaare« beim Anzünden einen eigentümlichen Geruch hatten, der u. a. an verbrannten Gummi erinnerte.

Um nach Möglichkeit die chemische Natur des interessanten Materials aufzuklären, wurde es, soweit dies die zur Verfügung stehenden kleinen Mengen zuließen, einer eingehenderen chemischen Prüfung unterzogen, deren Ergebnisse im Folgenden mitgeteilt werden sollen.

Die einzelnen »Fasern« des Fließes sind in der Dicke verhältnismäßig gleichmäßig, weisen aber häufig Verschiebungen, also nicht geradlinigen Verlauf auf. Die gefundene kleinste Dicke, der im Querschnitt als kreisförmig angesehenen »Faser«, betrug etwa $36\ \mu$, die dicksten »Fasern« maßen rd. $86\ \mu$. Die mittlere Dicke kann somit zu $46\text{--}51\ \mu$ angenommen werden. Zunächst galt es, das Untersuchungsmaterial möglichst weitgehend und schonend von den anhaftenden Verunreinigungen zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde die Probe im Porzellanmörser durch Stoßen mit dem Pistill von der Hauptmenge der Braunkohle befreit. Da nach dem mikroskopischen Bilde die Annahme berechtigt erschien, daß es sich um fossile Harze oder ähnliche Stoffe handelte, so wurde sodann eine Behandlung mit einem Harzlösungsmittel vorgenommen, und zwar wurde Aceton gewählt.

10 g der Probe wurden 10 Stdn. im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit Aceton extrahiert. Der vom Lösungsmittel befreite Extrakt wurde im Trockenschranke bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Seine Menge ergab sich zu 0.1480 g. Diese aceton-löslichen Stoffe waren ihren Eigenschaften nach als Harze anzusprechen.

Waren demnach bei der Behandlung mit Aceton nur geringfügige Mengen in Lösung gegangen, so zeigte das nunmehr vom Harz befreite »Fasermaterial« Veränderungen in seinen Eigenschaften, die ganz überraschend waren. Die einzelnen Gebilde waren elastisch geworden und glichen dünnen Gummifäden. Ihre Dehnung betrug etwa 150% , d. h. sie ließen sich auf etwa das $2\frac{1}{2}$ -fache ihrer ursprünglichen Länge strecken. Beim trocknen Erhitzen im Reagensglas ergaben sie unverkennbar den Geruch des verbrennenden Kautschuks. Beim Behandeln mit Brom in Chloroform lieferten sie, wie der Kautschuk-Kohlenwasserstoff, ein mit Benzin fällbares Bromid. Von wäßriger oder alkoholischer Lauge wurden sie nicht angegriffen. Alle diese Eigenschaften des von den Harzen befreiten Materials deuteten schon mit ziemlicher Sicherheit darauf hin, daß Kautschuk vorlag.

Nach diesen Feststellungen war der Weg für eine weitere Reinigung klar vorgezeichnet; denn es ist ja bekannt, daß Braunkohle von wäßrigen Laugen in der Hitze weitgehend gelöst wird. Dementsprechend wurde die vorher mit Aceton extrahierte Probe 2 Stdn. mit etwa 100 ccm einer 10-proz. Natronlauge am Rückflußkühler gekocht, hierauf die Lösung mit Wasser verdünnt, von den Fäden mittels eines Haarsiebes abgetrennt und letztere mit Wasser alkalifrei gewaschen. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis die Lauge kaum mehr verfärbt wurde. Im ganzen waren hierfür 500 ccm Natronlauge erforderlich. Da aber jeder Rohkautschuk mehr oder weniger große Mengen in alkoholischer Lauge lösliche Stoffe enthält, so wurde nach der erschöpfenden Behandlung mit wäßriger noch eine solche mit $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Natronlauge vorgenommen. Das Material wurde 2 Stdn. mit der Lauge am Rückflußkühler gekocht, hierauf von der Lösung getrennt und mit Wasser alkalifrei gewaschen. Schließlich wurden die Fäden nochmals im Soxhlet-Apparat mit Aceton extrahiert und getrocknet. So wurden 2.5 g elastischer, hellbrauner Fäden gewonnen, welche die

langwierige und recht scharfe Behandlung offensichtlich gut überstanden hatten und lediglich etwas klebrig geworden waren¹⁾. In dem Untersuchungsmaterial zeigten sich aber immer noch vereinzelt Nester von dunkelgefärbten, aus der Braunkohle stammenden Stoffen. Da es nicht gelang, diese Fremdkörper durch Lösungsmittel ohne Gefährdung der Fasern zu entfernen, so wurden sie in mühsamer Arbeit mechanisch ausgelesen, was leider mit nicht unerheblichen Materialverlusten verbunden war.

Die Probe besaß nunmehr ein gleichmäßiges Aussehen. Das mikroskopische Bild ließ aber erkennen, daß von einem analysenreinen Material noch keine Rede sein konnte, da sich auf den einzelnen Fäden schuppenartige Verunreinigungen zeigten, wie sie auf der Fig. 2 deutlich sichtbar sind. Außerdem wurde bei dieser mikroskopischen Prüfung, ebenso wie bei den vorhergehenden, folgende wichtige Beobachtung gemacht: Die Probe bestand nicht aus einzelnen glatten Fäden, sondern letztere zeigten zahlreiche Verwachsungsstellen, von denen zwei auf der Fig. 2 in 50-facher Vergrößerung zu sehen sind. Auf die Folgerungen, die sich aus dieser Tatsache ergeben, soll späterhin näher eingegangen werden.

Um zu einem für die Elementaranalyse einigermaßen geeigneten Materiale zu gelangen, mußte nach dem mikroskopischen Befund mit der Reinigung fortgefahren werden. Da alle bisher gemachten Beobachtungen auf das Vorliegen von Kautschuk hindeuteten, so lag es nahe, die Fäden in einem Kautschuk-Lösungsmittel zu lösen und die Verunreinigungen durch Filtration abzutrennen. Bei diesen Versuchen zeigte es sich aber, daß das Probenmaterial in Benzol und anderen Kautschuk-Lösungsmitteln zwar stark aufquoll, daß aber diese Flüssigkeiten trotz langen Stehens nur geringe Mengen aufgenommen hatten, die ebenso wie Kautschuk aus den eingeeengten Lösungen mit Äthylalkohol ausgefällt werden konnten. Kochen mit Benzol am Rückflußkühler vergrößerte zwar die in Lösung gehende Menge etwas, doch war vorauszusehen, daß zum Lösen von etwa 1 g der Fäden sicherlich eine wochenlange Behandlung erforderlich sein würde. Bei den Versuchen, dieses eigenartige Verhalten aufzuklären, ergab sich die ganz überraschende Tatsache, daß die Fäden nicht unerhebliche Mengen organisch gebundenen Schwefel enthielten. Es handelte sich somit um vulkanisierten Kautschuk, der bekanntlich in Benzol aufquillt, von ihm aber nur gelöst wird, sofern man bei hoher Temperatur unter Druck arbeitet.

Nach dieser Feststellung wurde 1 g der Probe in einem kleinen Autoklaven mit Benzol 10 Stdn. auf 200° erhitzt, wobei der größte Teil der Fäden in Lösung ging. Die Flüssigkeit wurde von den ungelösten Verunreinigungen durch Filtration getrennt und zur Trockne verdampft. Bei diesen Operationen war es leider nicht zu vermeiden, daß die stark zur Oxydation neigende depolymerisierte Kautschuksubstanz kleine Mengen Sauerstoff aufnahm. Der getrocknete Rückstand gelangte zur Analyse.

0.1277 g Sbst.: 0.4001 g CO₂, 0.1318 g H₂O. — 0.0657 g Sbst.: 0.2058 g CO₂, 0.0676 g H₂O.
 -- 0.0985 g Sbst.: 0.0144 g BaSO₄. — 0.0939 g Sbst.: 0.0125 g BaSO₄.
 C 85.45, 85.43, H 11.55, 11.51, S 2.01, 1.83.

Die Zusammensetzung des Materials ist somit:

C = 85.44%, H = 11.53%, S = 1.92%.

Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff ist genau 1:1.6, wie dies der Kautschuk-Kohlenwasserstoff erfordert. In Pyridin gelöst, reduziert das

¹⁾ Da die Menge des Extraktes der ersten Aceton-Behandlung der »Affenhaare« 0.1480 g betragen hätte, so waren in dem Material rd. 6% Harze, bezogen auf 2.5 g gereinigte Fäden, enthalten.

Produkt Kaliumpermanganat und in Chloroform addiert es Brom und ergibt ein mit Benzin fällbares Bromid, welches analysiert wurde:

0.0974 g Sbst.: 0.0642 g Br = 65.96 % Br. — 0.1093 g Sbst.: 0.0036 g BaSO₄ = 0.45 % S.

Der Schwefel war also, wie zu erwarten, mit in das Bromid übergegangen. Unter Berücksichtigung desselben ergibt sich fernerhin, daß das Untersuchungsmaterial 68.20 % oder 4 Atome Brom pro Molekül aufgenommen hat, wie dies der Kautschuk-Kohlenwasserstoff erfordert.

Es kann also nach den Untersuchungsergebnissen kein Zweifel mehr bestehen, daß in den »Affenhaaren« Kautschuk, und zwar im vulkanisierten Zustande vorliegt.

Um über die Natur der bei der ersten Extraktion mit Aceton gewonnenen Harze (vergl. S. 1153), die auf die Kautschuksubstanz bezogen etwa 6 % ausmachten, einige Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden diese mit $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Lauge verseift.

Hierbei ergab sich folgendes: 0.1480 g Sbst.: Unverseifbares 0.0371 g = 25 %, Verseifbares 0.1052 g = 75 %.

Die Harze sind demnach zum überwiegenden Teile verseifbar.

Weiterhin erschien es interessant, auch den Schwefelgehalt der den »Affenhaaren« anhaftenden Braunkohle kennen zu lernen.

Die vorgenommenen Bestimmungen lieferten folgende Werte:

0.7018 g Sbst.: 0.0902 g BaSO₄ = 1.76 % S. — 0.7296 g Sbst.: 0.0940 g BaSO₄ = 1.77 % S.

Bei der Klärung der Frage, welchen Ursprung der Kautschuk in der Braunkohle haben mag, lieferten die in der Fig. 2 sichtbaren Verwachsungsstellen der Einzelfäden wichtige Anhaltspunkte:

Der Kautschuk findet sich im Latex der Kautschukgewächse in den Milchgefäßen, welche in der Pflanze ein Netz von kommunizierenden Röhren darstellen. Der Inhalt dieser Gefäße ist nach dem Absterben der Pflanzen eingetrocknet, und der Rückstand — der Kautschuk — ist als getreuer Abdruck der kommunizierenden Röhren in Form miteinander verwachsener, dünner Fäden zurückgeblieben und hat sich zum Unterschied von den Cellulose-Bestandteilen der Pflanzen nicht an der Kohlebildung beteiligt. Die bei der Vermoderung bzw. Inkohlung auftretenden Schwefelverbindungen haben dann die Vulkanisation der Kautschukfäden bewirkt. Der vollkommene Luftabschluß im Kohlenlager hat es ermöglicht, daß sich das gegen Sauerstoff recht empfindliche Kautschukmaterial, selbst mit seinen elastischen Eigenschaften unendlich lange Zeit im Erdinnern erhalten hat.

Ähnliche Gebilde, wie die bisher beschriebenen, finden sich auch in den Braunkohlenlagern des Geiseltales (bei Merseburg). Fig. 3 zeigt einen Teil der Fäden in natürlicher Größe, die ich gleichfalls der Vermittlung des Hrn. Prof. Gothan verdanke, und mit welchen die folgenden Untersuchungen durchgeführt wurden. Die Reinigung der Probe erfolgte in der gleichen Weise mit Aceton und 10-proz. wäßriger Natronlauge. So wurde ein hellbraunes Gewirre von Fäden erhalten, die aber zum Unterschiede von den Gebilden aus der anhaltischen Braunkohle nicht elastisch waren, sondern hart und spröde blieben. Die gereinigten Fäden ergaben beim trocknen Erhitzen im Reagensglase ebenfalls unverkennbar den Geruch des verbrennenden Kautschuks und lieferten bei der Behandlung mit einer Lösung von Brom in Chloroform ein mit Benzin fällbares Bromid. Da die zur Verfügung stehenden Materialmengen nur gering waren, und die mikroskopische Prüfung ergeben hatte, daß den Fäden Reste von Braunkohle und sonstigen

Verunreinigungen nicht mehr anhafteten, so wurde von einer weiteren Reinigung Abstand genommen und die Probe nach sorgfältigem Trocknen analysiert.

Hierbei ergab sich folgendes:

0.2003 g Sbst.: 0.5269 g CO₂, 0.1770 g H₂O. — 0.1788 g Sbst.: 0.4694 g CO₂, 0.1570 g H₂O. — 0.1052 g Sbst.: 0.1314 g BaSO₄. — 0.1197 g Sbst.: 0.1515 g BaSO₄. — 0.1138 g Sbst.: 0.0007 g Asche.

C 71.74, 71.60, H 9.89, 9.83, S 17.16, 17.39, Asche 0.62.

Die Zusammensetzung des Materials ist somit:

C = 71.67 %, H = 9.86 %, S = 17.28 %, Asche = 0.62 %.

Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff ist auch hier wieder ziemlich genau 1:1.6, wie dies der Kautschuk-Kohlenwasserstoff erfordert. Ganz überraschend ist der hohe Gehalt an organisch gebundenem Schwefel, der aber durch eine Schwefelbestimmung in der anhaftenden Braunkohle seine Erklärung findet.

1.0003 g Sbst.: 0.4674 g BaSO₄ = 6.42 % S. — 1.0000 g Sbst.: 0.4661 g BaSO₄ = 6.40 % S.

Hieraus ergibt sich, daß bei der Vermoderung bzw. Inkohlung im Geiseltal wesentlich größere Menge von Schwefelverbindungen aufgetreten sind, als dies im Braunkohlenlager der Cöthener Gegend der Fall war. Die größeren Mengen von Schwefelverbindungen haben den Kautschuk hinsichtlich des Vulkanisationsgrades in einen Zustand versetzt, der bereits im Bereich des »Hartgummis« liegt: Hieraus erklärt sich auch das unterschiedliche Verhalten der »Affenhaare« des Geiseltales. Sie quellen in den bekannten Lösungsmitteln des Kautschuks, wie z. B. Benzol, zwar etwas auf, ließen sich aber damit weder durch Kochen, noch durch Erhitzen im Autoklaven auf 200° in Lösung bringen. Dies gelang erst, als das Benzol durch Xylol ersetzt und die Temperatur auf 280° gesteigert wurde. Die aus der Lösung durch Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene, stark depolymerisierte Kautschuksubstanz reduzierte, in Pyridin gelöst, Kaliumpermanganat und lieferte mit Brom-Chloroform ein mit Benzin fällbares Bromid, das erhebliche Mengen gebundenen Schwefel enthielt.

Da mir eine Ozon-Anlage nicht zur Verfügung stand, hatte Hr. Dr. R. Weil die Liebenswürdigkeit, im Laboratorium der Continental-Caoutchouc- und -Gutta-Percha-Compagnie, Hannover, sowohl mit den gereinigten »Affenhaaren« aus Anhalt, als auch mit denjenigen aus dem Geiseltal die Ozonreaktion durchführen zu lassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Über das Ergebnis der Untersuchung berichtete er folgendermaßen:

»Ich habe die von Ihnen mit Lauge behandelten, gereinigten, gelblich aussehenden Fasern mit kaltem Chloroform aufgeschlämmt (etwa 1/3 g), wobei eine sehr starke Quellung des Materials auftrat. Beim Einleiten von Ozon in der Kälte war innerhalb einer Stunde völlige Klarheit der Lösung eingetreten. Das Chloroform wurde im Vakuum abgedunstet, und es hinterblieb eine zähflüssige, gelbliche Masse, die den typischen Geruch des Kautschuk-Ozonides hatte. Auf ein Platinblech gebracht, verpuffte es in der Bunsen-Flamme leicht. Mit Wasser im Reagenzrohr erwärmt, trat sehr bald völlige Lösung ein, und der typische Geruch nach Lävulininaldehyd trat auf. Die Pyrrol-Reaktion trat mit großer Deutlichkeit auf, so daß kein Zweifel mehr bestehen kann, daß es sich um Kautschuk handelt. Die sehr kleine Menge, die mir zur Verfügung stand, verbietet, nach Harries eine quantitative Untersuchung zu machen.«

Faßt man die Ergebnisse vorstehender Arbeit zusammen, so ergibt sich, daß die in mitteleuropäischen Braunkohlenlagern vorkommenden, als »Affenhaare« bezeichneten Gebilde den eingetrockneten Inhalt der Milchgefäße von Kautschukpflanzen darstellen und somit aus Kautschuk bestehen, der sich nicht an der Kohlenbildung beteiligt hat. Durch die bei der Vermoderung bzw. Inkohlung von Pflanzenteilen auftretenden kleineren oder größeren Mengen von Schwefelverbindungen ist dieser Kautschuk mehr oder weniger hoch vulkanisiert. Eine der untersuchten Proben ist hinsichtlich ihres Vulkanisationsgrades als »Weichgummi«, die andere als »Hartgummi« anzusprechen.

**230. W. Manchot mit J. König und H. Gall:
Über Verbindungen von Silbersalzen mit Kohlenoxyd.**

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 30. Mai 1924.)

In Verfolgung meiner zahlreichen Versuche über Gasbindung durch Salze und im Anschluß an kriegsschemische Studien über die Einwirkung von Silberverbindungen auf Kohlenoxyd habe ich mit Erfolg Versuche darüber angestellt, ob sich Kohlenoxyd an Silbersalze addieren läßt.

Die im letzten Heft dieser »Berichte«¹⁾ von W. Lommel und R. Engelhardt gemachte Mitteilung, wonach Silbersulfat ein hervorragender Beschleuniger für die Reaktion zwischen Äthylen und Schwefelsäure ist, wie auch Glud und Schneider²⁾ fanden, und in wäßriger oder schwach saurer Lösung Äthylen bindet, gibt mir Veranlassung von diesen Versuchen Folgendes mitzuteilen: Wir fanden, daß Silbersulfat in starker Schwefelsäure gelöst, Kohlenoxyd glatt und reichlich addiert. Dies geht um so glatter, je konzentrierter die Säure ist. Auch in 80-proz. Schwefelsäure ist die Absorption noch weniger stark als in der käuflichen ca. 95-proz. Schwefelsäure. Das Wasser wirkt offenbar der Kohlenoxyd-Bindung entgegen. Die Reaktion geht daher noch glatter, wenn man in die 95-proz. Schwefelsäure Phosphorperoxyd einträgt und besonders glatt mit anhydridhaltiger Schwefelsäure. Namentlich mit der letzteren geht die Kohlenoxyd-Aufnahme erstaunlich rasch vor sich.

Als 2 g Silbersulfat in 50 ccm Schwefelsäure von 15% SO_3 -Gehalt gelöst und mit Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur (20°) geschüttelt wurden, waren bereits in weniger als 1 Min. 80 ccm Kohlenoxyd (unred.) aufgenommen. In 95-proz. Schwefelsäure wurden bei 20° 1.92 l (red.) pro Atom Silber aufgenommen. Wurde in diese Schwefelsäure noch P_2O_5 eingetragen, so stieg die Kohlenoxyd-Aufnahme auf 4.59 l. Eine weitere Steigerung liefert die Anwendung einer 15% SO_3 enthaltenden Schwefelsäure, nämlich auf 5.55 l CO pro Atom Silber. Die Vermehrung auf 33% SO_3 ergab eine CO-Bindung von 6.57 l CO und auf 50% SO_3 -Gehalt von 8.03 l CO pro Atom Silber. Auch bei Anwendung von sirupdicker Phosphorsäure (90.2%) ließ sich Kohlenoxyd-Aufnahme beobachten, welche jedoch viel langsamer und mit geringerem Betrage (0.6 l auf 1 Ag) verlief. Vorstehende Angaben beziehen sich auf Versuche mit 100-proz. Kohlenoxyd unter 715 mm Druck (vergl. unten).

Die Reaktion ist umkehrbar. Evakuiert man nach beendeter Kohlenoxyd-Aufnahme das Absorptionsgefäß unter lebhaftem Umschütteln und füllt es aufs neue mit Kohlenoxyd, so wird wieder — von kleinen Versuchs-

¹⁾ B. 57, 848 [1924].

²⁾ B. 57, 254 [1924].