

Faßt man die Ergebnisse vorstehender Arbeit zusammen, so ergibt sich, daß die in mitteldeutschen 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].

fehlern abgesehen — die gleiche Menge Kohlenoxyd wie vorher aufgenommen. Die Gasbindung hängt also vom Partialdruck ab.

Dementsprechend wurden mit 53-proz. Kohlenoxyd nur 2.86 l auf 1 Ag aufgenommen gegenüber 6.57 l mit 100-proz. Gas unter sonst gleichen Bedingungen (33% SO_2 , 20° und 715 mm äußerer Druck).

Die Reaktion ist außerdem von der Temperatur stark abhängig, besitzt also eine nicht unbeträchtliche Wärmetönung. Mit 33-proz. Schwefelsäure bei 0° statt wie oben bei 20° ausgeführt, stieg die Absorption von 6.57 l auf 9.62 l pro Atom Ag. Es wurden also bisher im Maximum 86% eines Mols CO auf 1 Mol. Ag_2SO_4 erhalten. Über den wirklichen Grenzwert der Kohlenoxyd-Bindung sind systematische Untersuchungen entsprechend den früher³⁾ von mir dargelegten Gesichtspunkten noch im Gange.

Die Lösung bleibt bei der Kohlenoxyd-Aufnahme vollständig farblos und klar. In wässriger oder nur wenige Prozente Schwefelsäure oder Phosphorsäure enthaltender Lösung konnte keine Spur von CO-Aufnahme beobachtet werden. Unter den Bedingungen, welche Lommel und Engelhardt für die Anlagerung von Äthylen an Silbersalze angewandt haben, wird somit Kohlenoxyd überhaupt nicht aufgenommen.

Da die Addition des Acetylens an Silbersalze bereits bekannt ist, so wird durch das Hinzukommen des Additionsvermögens für Äthylen und Kohlenoxyd die Analogie im Verhalten der Silbersalze mit Salzen des Kupfers, Eisens, der Platinmetalle und des Quecksilbers augenfällig. Die von mir früher aufgestellte Ansicht über den Vorgang der Addition von Acetylen, Äthylen und Kohlenoxyd an Quecksilbersalze und den primären Vorgang der Mercurierung überhaupt dürfte damit gegenüber entgegenstehenden Meinungen eine neue Stütze gewinnen.

231. A. E. Tschitschibabin und N. P. Jeletzky: Zur Charakteristik der Pyridon-Tautomerie.

(Eingegangen am 10. Mai 1924.)

Die Beziehungen zwischen den α -Oxy-pyridinen und α -Pyridonen können als ein klassisches Beispiel für die Aufstellung des Tautomerie-Begriffs dienen. Während jedoch die Keto-Enol-Tautomerie auf anderen Gebieten bereits nahezu erschöpfend durchforscht ist, wurde die Pyridon-Oxy-pyridin-Tautomerie, wohl wegen der Unzugänglichkeit des dazu erforderlichen Materials, bis jetzt nur äußerst ungenügend untersucht. Da aber die Grundsubstanzen dieser Klasse, das α -Pyridon und Carbostyryl, durch die Arbeiten unseres Laboratoriums nunmehr sehr leicht zugänglich gemacht worden sind, so wurde von uns eine Reihe von Untersuchungen unternommen, welche die nähere Erforschung dieser Tautomerie bezwecken.

Die vorliegende Arbeit behandelt Umlagerungen von Derivaten der Oxy-pyridine zu den entsprechenden Pyridon-Formen.

Die bisher auf diesem Gebiet ausgeführten Untersuchungen²⁾ ließen vor allem noch den Zweifel zu, ob die Umwandlungen von Alkoxy-pyri-

³⁾ A. 371, 241 [1909]; 372, 156 [1910].

¹⁾ Tschitschibabin und Schapiro, *ж.* 53, 233 (C. 1923, III 1025); Tschitschibabin, B. 56, 1828 [1923].

²⁾ Friedländer, B. 20, 2009 [1887]; Lieben und Haifinger, M. 6, 320.