

(Analyse ergab nicht genau stimmende Werte, da das Präparat noch etwas AgJ enthielt.) Seine Zusammensetzung ließ sich indirekt bestimmen: Das Salz wurde gelöst in Eisessig und zur blauen Lösung Natriumacetat zugegeben. Sofortige Entfärbung. Aus der Lösung schied sich beim Einengen das Äthylenoxyd aus. Mit Äthylenoxyd nach Gattermann keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Das Präparat gab mit Eisessig und Überchlorsäure sofort intensiv blaue Lösung; auf Zusatz von Äther fiel wiederum das Perchlorat aus.

249. R. Lang: Notiz über katalytische Wirkungen des Silberchlorids bei Oxydations-Reduktions-Vorgängen.

[Aus d. Laborat. für anorgan., physikal. u. analyt. Chemie
d. Deutsch. Technisch. Hochschule in Brünn.]

(Eingegangen am 9. Mai 1927.)

An etwas unauffälliger Stelle¹⁾ vermerkte ich kurz die Beobachtung, daß Mn(III)-Salz in Gegenwart von Silberchlorid, Natriumchlorid und verd. Schwefelsäure unter Chlor-Entbindung reduziert wird, und schrieb diese bei Abwesenheit von Silbersalz praktisch nicht stattfindende Reaktion der katalytischen Wirkung von fein verteiltem Silberchlorid zu.

Diese Reaktion scheint indessen nicht näher bekannt geworden zu sein; darum, ferner weil die Silberchlorid-Katalyse, wie im Folgenden kurz gezeigt wird, bei ähnlichen Vorgängen wirksam ist und analytisch verwertet werden kann, soll hier ausdrücklich auf dieselbe hingewiesen werden.

Durch Versuche wurde Folgendes festgestellt: Eine Mangansulfat-Lösung mit etwa 0.2 g Mn wurde durch Zusatz von konz. Salzsäure auf eine Konzentration von 2.5-n. HCl gebracht; hierauf wurden 20 ccm $n/_{10}$ -KMnO₄ zugefügt. Die entstandene braune Mn(III, IV)-Chlorid-Lösung blieb 3 Tage stehen. Sie zeigte nach dieser Zeit keine nach außenhin merkbare Veränderung und roch kaum nach Chlor. Nun wurden 5 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ zugefügt. Daraufhin entfärbte sich die Lösung innerhalb einiger Minuten vollkommen und nahm intensiven Chlor-Geruch an. Durch $3/4$ -stdg. Durchblasen eines kräftigen Luftstromes wurde das Chlor aus der Lösung fortgebracht. Zugefügtes Kaliumjodid und Stärke riefen jetzt keine Blaufärbung hervor. Es war nunmehr das gesamte Mangan als Manganosalz vorhanden. Ebenso wie diese mehrere Tage alte verhielt sich auch eine frisch bereitete Mn(III, IV)-Salz-Lösung von gleicher HCl-Konzentration gegen Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei geringerer, etwa $n/_{2}$ -HCl-Konzentration bewirkt der Zusatz des Silbernitrates erst bei Siedehitze rasche Reduktion des Mn(III, IV)-Chlorids. Auch in alkalischer Lösung gefälltes Mangandioxyd-Hydrat wurde nach Herstellung einer $n/_{2}$ -HCl-Konzentration und Zufügen von Silbernitrat durch etwa 15 Min. lang fortgesetztes Kochen vollständig reduziert. Ohne den Zusatz von Silber-Lösung konnte bei der gleichen HCl-Konzentration stundenlang gekocht werden, ohne daß Mangandioxyd-Hydrat in größerem Umfange reduziert worden wäre.

Weiter zeigte eine etwa $n/_{1}$ -salpetersaure Cerinitrat-Lösung nach Zusatz von 10 ccm HCl (1:1) zunächst keine Veränderung und nahm erst allmählich Chlor-Geruch an. Dagegen entfärbte sich die Cerisalz-Lösung fast

¹⁾ R. Lang, Ztschr. anorgan. Chem. **152**, 197 [1926].

augenblicklich, wenn nach dem Einbringen der Salzsäure 5 ccm einer $n/_{10}$ -AgNO₃-Lösung zugesetzt wurden, unter Entwicklung der entsprechenden Menge Chlor. Weniger ausgeprägt war die Chlor-Entwicklung — selbst nach Zusatz von Silber-Lösung —, wenn an Stelle der salpetersauren Cerisalzlösung eine schwefelsaure angewendet wurde.

Hierdurch wurde gezeigt, daß Silberchlorid sowohl die Reaktion zwischen den höheren Wertigkeitsstufen des Mangans und Salzsäure als auch die zwischen Cerisalz und Salzsäure unter geeigneten Bedingungen dermaßen beschleunigt, daß diese in kürzester Zeit praktisch quantitativ verläuft. Offenbar ist die katalytische Wirkung von Silberchlorid durch keinerlei verständlich erscheinende Zwischenwirkung zu erklären und muß in das noch dunkle Gebiet der heterogenen oder Kontakt-Katalyse eingereicht werden, bei der Adsorptionswirkungen eine bedeutende Rolle spielen.

Wie die beschriebenen Reaktionen analytisch wertvoll angewendet werden können, soll an anderer Stelle beschrieben werden.

250. J. Seib: Beiträge zur Kenntnis der Holzverkohlungs-Erzeugnisse, I.: Die Säuren des Roh-Holzeßigs.

[Aus d. Forschungs-Laborat. d. Holzverkohl.-Industr. A.-G., Konstanz.]

(Eingegangen am 4. Mai 1927.)

Bei der Verkohlung von Buchenholz erhält man bekanntlich ein wäßriges Destillat, den „Roh-Holzeßig“¹⁾, der gegen 10% organische Säuren enthält, von denen über 90% Essigsäure und der kleine Rest höhere gesättigte und ungesättigte Fettsäuren sind. Bei der Weiterverarbeitung des „Roh-Holzeßigs“, der seit Jahrzehnten der chemischen Industrie das Ausgangsmaterial für die Essigsäure liefert, wird bekanntlich durch Neutralisation des destillierten „Roh-Holzeßigs“ sog. „Graukalk“ gewonnen, der neben Calciumacetat noch die Calciumsalze der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren enthält. Durch Zersetzung des „Graukalks“ mit konz. Schwefelsäure erhält man dann die „Roh-Essigsäure“, welche durch fraktionierte Destillation auf Eisessig aufgearbeitet wird. Im Vorlauf erscheint Ameisensäure-haltige, wäßrige Essigsäure, dann folgt als Mittellauf Eisessig, und in der Blase bleiben die höhersiedenden Säuren, die sog. „Rückstandssäure“ oder der „Essig-Rückstand“ zurück. Diese „Rückstandssäure“ war das Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen. Sie stellt eine dunkelbraune, unangenehm und stechend riechende Flüssigkeit dar, mit einem Gehalt von 40–60% an titrierbaren Säuren, gerechnet als Essigsäure, und siedet von 115° bis über 200°. Die Säuren des Holzeßigs — von Hart-, sowie von Nadelholz-Verkohlungen — wurden schon wiederholt untersucht. Es waren jedoch neue Untersuchungen notwendig, da nur ein verhältnismäßig kleiner Teil der „Rückstandssäure“ erforscht und die vorhandene Literatur, wie so vieles in der Holz-Chemie, sichtlich ungenau war.

¹⁾ Bunbury-Elsner: Die trockne Destillation des Holzes, Berlin 1925, S. 109. — Hawley-Schreiber: Holzdestillation, Berlin 1926, S. 60. — Klar: Technologie der Holzverkohlung, 2. Aufl., Berlin 1921, S. 50. — Hawley und Wise: The Chemistry of Wood, New York 1926, S. 198.