Vanadinpentoxyd als Oxydationsbeschleuniger;

von

**Alex. Naumann, Ludwig Moeser und Ernst
Lindenbaum.**

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Naumann
zu Gießen.)

1. Oxydation von Zucker zu Oxalsäure durch Salpetersäure.

Bekanntlich werden die Zuckerarten bei anhaltendem Erhitzen mit Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure oxydiert. Hierbei entstehen zunächst Zwischenprodukte, wie Zuckersäure, Schleimsäure, Weinsäure, Humussäuren, die allmählich zu Oxalsäure weiter oxydiert werden.

Durch einen geringen Zusatz von Vanadinpentoxyd verläuft die Oxydation viel energischer und fast ohne Bildung von Zwischenprodukten, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Zwei gleiche Kölbchen enthielten je 5 g Rohrzucker und 50 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4. Sie wurden unter gleichen Umständen im Wasserbade erwärmt; das zweite Kölbchen nach Zusatz von 0,01 g Vanadinpentoxyd. Nach 10 Minuten wurden je 10 ccm aus beiden Flaschen zur Untersuchung entnommen. Die Probe ohne Vanadinpentoxyd gab auf Zusatz von Ammoniak und Calciumchlorid einen braunen Niederschlag, der in Essigsäure zum größten Teil löslich war. Der unlösliche Teil wurde zur Bestimmung der Oxalsäure in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit 0,1-n-Kaliumpermanganat titriert. Die Probe mit Vandinpentoxyd gab auf Zusatz von Ammoniak und Calciumchlorid einen rein weißen kristallinen Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich war. Nach dem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure wurde die Oxalsäure durch Titrieren mit Kaliumpermanganat bestimmt. In gleicher Weise wurde nach Verlauf von einer Stunde verfahren. Nach zwei Stunden war

die Reaktion in der Probe mit Vanadinpentoxyd beendet, nach etwa 10 Stunden diejenige in der Probe ohne Vanadinpentoxyd. Die nach gleichen Zeiten in beiden Fällen gebildeten Oxalsäuremengen sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

5 g Rohrzucker und 50 g Sal- petersäure (1,4)	Menge der gebildeten Oxalsäure in 10 ccm nach			
	10 Minuten	1 Stunde	2 Stunden	10 Stunden
ohne V_2O_5	0,03 g	0,24 g	0,28 g	0,59 g
mit 0,01 g V_2O_5	0,29 g	0,81 g	0,87 g	—

Die Wirkungsweise des Vanadinpentoxyds bei diesem Oxydationsvorgang ist wohl folgende: Das Vanadinpentoxyd gibt einen Teil seines Sauerstoffs an den Zucker ab und geht dabei in die Tetroxydstufe über, worauf die Salpetersäure das Tetroxyd wieder zu Pentoxyd oxydiert. Dieses gibt nun wiederum Sauerstoff an den Zucker ab unter Bildung von Tetroxyd, welches von neuem durch die Salpetersäure in Pentoxyd zurückverwandelt wird. Es überträgt demnach das Vanadinpentoxyd den Sauerstoff der Salpetersäure an den Zucker.

Diese Erklärung der Wirkung des Vanadinpentoxyds stützt sich auf folgende beiden Tatsachen. 1. Setzt man zu einer schwach erwärmten sauren Lösung von Vanadinpentoxyd etwas Zuckerlösung, so tritt alsbald Reduktion des Pentoxyds zu Tetroxyd ein, was an dem Farbumschlag von Gelb in Blau zu erkennen ist. 2. Erwärmt man Vanadintetroxyd-lösung mit Salpetersäure, so geht die blaue Farbe bald in Grün und beim Kochen in Gelb über durch Oxydation des Tetroxyds zu Pentoxyd.

Die Gesamtausbeute an kristallisierter Oxalsäure betrug bei Anwendung von 5 g Rohrzucker, 50 g Salpetersäure (1,4) und 0,01 g Vanadinpentoxyd durchschnittlich 6,3 g; ohne Vanadinpentoxyd dagegen nur etwa 3,6 g. Die Reaktion erfolgt im ersteren Falle von selbst ohne äußere Erwärmung und geht in 10–20 Stunden vollständig zu Ende; ohne Vanadinpentoxyd tritt sie in merklicher Weise nicht ein, son-

dern muß durch Erwärmen auf mindestens 80° in Gang gebracht und erhalten werden, und ist auch dann erst nach etwa drei Tagen beendigt. Die theoretische Ausbeute an kristallisierter Oxalsäure beträgt aus 5 g Rohrzucker 11,05 g, also bedeutend mehr als praktisch erhalten wurde. Dies rührt hauptsächlich daher, daß eine teilweise Oxydation zu Kohlendioxyd stattfindet.

Die Menge des unter Anwendung von 0,01 g Vanadinpentoxyd und 50 g Salpetersäure (1,4) aus 5 g Rohrzucker gebildeten Kohlendioxyds wurde in zwei gleichartigen Versuchen a und b nahezu übereinstimmend gefunden neben der erhaltenen Oxalsäure:

a) 2,87 g Kohlendioxyd und 6,50 g kristallisierte Oxalsäure.

b) 2,88 g " " 6,30 g "

Die entwickelte Kohlendioxydmenge wurde noch geringer und damit die Oxalsäureausbeute bedeutend besser bei sehr vorsichtiger Leitung der Reaktion, namentlich wenn die Temperatur durch Abkühlung auf gewöhnlicher gehalten wurde. Doch gelang es nicht, die Kohlendioxydbildung ganz zu verhindern und so die theoretische Ausbeute an Oxalsäure sehr annähernd zu erreichen.

Bei der Darstellung der Oxalsäure aus Zucker und Salpetersäure mit Hilfe von Vanadinpentoxyd als Sauerstoffüberträger ist besonders darauf zu achten, daß die Temperatur der Lösung niemals über 70° steigt, weil sonst die gebildete Oxalsäure weiter oxydiert wird zu Kohlendioxyd und Wasser. Denn bei gewöhnlicher Temperatur wird Oxalsäure in salpetersaurer Lösung durch Vanadinpentoxyd nicht verändert, wohl aber tritt beim Erwärmen auf mindestens 75° eine Oxydation langsam ein, die bei 90° so lebhaft wird, daß in kurzer Frist sämtliche Oxalsäure zu Kohlendioxyd und Wasser wird.

Löslichkeit der Oxalsäure in Wasser und in Salpetersäure von verschiedenem spezifischem Gewicht.

Nach vorliegenden Angaben¹⁾ soll die Oxalsäure in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure leichter löslich sein, als

¹⁾ Muspratts Chemie 1897, 6, 1370.

in reinem Wasser. Bei den obigen Versuchen zeigte es sich jedoch, daß die Menge der in der salpetersäurehaltigen Mutterlauge gelöst bleibenden Oxalsäure viel geringer war, als in Wasser. Deshalb wurden besondere Löslichkeitsbestimmungen der Oxalsäure in Salpetersäure von verschiedener Konzentration und in reinem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, und zwar in folgender Weise.

In einem Becherglase wurde eine überschüssige Menge reiner gepulverter Oxalsäure mit dem betreffenden Lösungsmittel übergossen, das Becherglas in ein großes Wasserbad von der beständigen Temperatur 15° gebracht und sein Inhalt 4—5 Stunden lang durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten. Von der klaren Lösung wurden ungefähr 4 ccm in einem Wiegefläschchen gewogen und die gelöste Oxalsäure mit 0,1-n-Kaliumpermanganat titriert. Die Ergebnisse je zweier Versuche sind in nachstehender Tabelle verzeichnet.

100 Teile Salpetersäure vom spezifischen Gewicht	lösen bei 15° an reiner kristallisierter Oxalsäure	
1,00 (reines Wasser)	9,46 Teile	9,44 Teile
1,20	3,06 „	3,07 „
1,30	2,57 „	2,55 „
1,40	2,76 „	2,79 „

Hieraus ergibt sich, daß die Löslichkeit der Oxalsäure in reinem Wasser mehrfach so groß ist, als in Salpetersäure, und zwar zeigt sich ein Minimum der Löslichkeit bei der Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3.

2. Oxydation von Äthylalkohol mit Luft zu Aldehyd und Essigsäure.

Eine ähnliche Wirkung wie das fein verteilte Platin, übt das Vanadinpentoxyd auf ein Gemenge von Alkoholdampf und Luft aus. Leitet man Luft durch auf etwa 55° erwärmten Alkohol und läßt das erhaltene Gemenge von Alkoholdampf und Luft in eine Verbrennungsröhre über eine schwach erhitze Schicht von Vanadinpentoxyd-Asbest streichen, so gerät

dieser ins Glühen, das ohne weitere äußere Erwärmung so lange andauert, als das Gasgemenge durchströmt. In den gut gekühlten Vorlagen verdichtet sich eine nach Aldehyd riechende wäßrige Flüssigkeit, die durch geringen Essigsäuregehalt sauer reagiert und aus welcher der Aldehyd leicht gewonnen werden kann.

3. Oxydation von Stanno- zu Stannisalz.

Auch die Überführung von Stanno- in Stannisalz mittels Salpetersäure oder Kaliumchlorat und Salzsäure wird durch einen geringen Zusatz von Vanadinpentoxyd auffallend beschleunigt. Eine Lösung von wasserfreiem Stannochlorid in 100 ccm Wasser wurde mit 100 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 versetzt und in zwei Hälften geteilt. Die eine erhielt einen Zusatz von 0,04 g Vanadinpentoxyd. Beide Flüssigkeiten wurden sich selbst überlassen. An der vanadinfreien wurde zunächst nichts bemerkt. Dagegen trat bei der vanadinhaltigen eine Entwicklung von Stickoxyden ein. Nach 10 Minuten wurden aus beiden Lösungen gleiche Proben entnommen und mit Mercurichloridlösung versetzt. Die vanadinhaltige gab einen bedeutend geringeren Niederschlag, als die andere.

Nach 4 Stunden wurde mit der vanadinhaltigen Lösung nur noch ein geringer Niederschlag auf Zusatz von Mercurichloridlösung erhalten; nach 24 Stunden blieb sie vollkommen klar: die Oxydation war beendet. Bei der vanadinfreien Lösung war selbst nach 24 Stunden die Fällung mit Mercurichlorid nicht merklich geringer, als zu Anfang. Ferner ergab auch eine genaue titrimetrische Bestimmung mit Jodlösung daß nach 24 Stunden die vanadinfreie Lösung noch nicht merklich oxydiert war, dagegen die vanadinhaltige vollständig. — Auch bei Anwendung von Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung als Oxydationsmittel war eine bedeutende Oxydationsbeschleunigung durch Vanadinpentoxyd zu beobachten.

4. Oxydation von Kaliumjodid mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung.

Bekanntlich wirkt Wasserstoffsuperoxyd auf eine neutrale Kaliumjodidlösung nur langsam ein. Fügt man aber etwas

Platinschwarz oder Ferrosulfat oder Blutkörperchen zu, so wird sofort Jod ausgeschieden. Nachdem man sich vergewissert hatte, daß Ammoniumvanadat allein in einer neutralen wäßrigen Kaliumjodidlösung kein Jod frei macht, trat bei Zusatz von ganz geringen Mengen Ammoniumvanadat zu der Lösung von Kaliumjodid und Wasserstoffsuperoxyd sofort eine sehr starke Jodausscheidung ein, also auch hier eine Oxydationsbeschleunigung.

5. Oxydation von Ferro- und von Mercurosalz.

Bei der Oxydation von Ferro- zu Ferrisalz und bei derjenigen von Mercur- zu Mercurisalz durch Salpetersäure oder durch Kaliumchlorat und Salzsäure wurde auf Zusatz von Vanadinpentoxyd keine auffallende Beschleunigung wahrgenommen.

Dagegen wurden beiläufig folgende Beobachtungen gemacht. Die Oxydation von Ferro- zu Ferrisalz durch Salpetersäure geht bei gewöhnlicher Temperatur auch bei längerem Stehen nur bis zu einem gewissen Grade. Es lag daher die Vermutung nahe, daß die bei der Reaktion gebildeten Stickoxyde, bezw. salpetrige Säure, Ferrisalz zu Ferrosalz reduzieren, so daß ein Gleichgewichtszustand eintreten muß. Sie wurde bestätigt durch folgende zwei Versuche: a) Fügt man zur Zerstörung der Stickoxyde, bezw. der salpetrigen Säure, Harnstoff in genügender Menge hinzu, so wird das Ferrosalz sofort quantitativ zu Ferrisalz oxydiert. b) Eine Lösung von Ferrichlorid gibt nach Zusatz von Kaliumnitrit und verdünnter Salzsäure in der Kälte mit Ferricyankalium einen starken blauen Niederschlag.

6. Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung der Sauerstoffübertragung durch oxydationsbeschleunigendes Vanadinpentoxyd.

Man löst 5 g Rohrzucker in 50 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, füllt mit dieser Flüssigkeit zwei Reagenzröhren zu etwa ein Viertel ihrer Länge und bringt in das eine noch mehrere Tropfen einer konzentrierten Lösung von Natriumvanadat bis zur starken Gelbfärbung. Dann stellt man beide Röhren in ein Becherglas mit Wasser von ungefähr 50°. Als bald beginnt die gelbe Farbe in Grün überzugehen, die Mischfarbe von Gelb des Vanadinpentoxyds und von Blau des

Vanadintetroxyds. Nach einigen Minuten enthält das vanadinhaltige Rohr deutlich wahrnehmbare Dämpfe von Stickstoffdioxyd und nach ungefähr der gleichen Zeit entwickeln sich zahlreiche Gasbläschen. Nimmt man dann die beiden Röhren aus dem Wasserbad, so wird in dem Rohr mit vanadinhaltiger Lösung unter weiterer Selbsterhitzung die Entwicklung von braunen Dämpfen immer lebhafter. Das Rohr mit vanadinfreier salpetersaurer Zuckerlösung bleibt in diesen Erscheinungen weit zurück. Es ist nur zu einer mäßigen Bildung von Stickdioxyd gelangt, wenn die vanadinhaltige Flüssigkeit schon dem Übersäumen nahe ist, das man selbstverständlich durch rasche Abkühlung in kaltem Wasser vermeiden kann. Dann geht in der Kälte die grüne Farbe in eine mehr blaue über, zum Beweis, daß das Vanadinpentoxyd leichter und bei niedrigerer Temperatur Sauerstoff abgibt als das blaue Vanadintetroxyd ihn wieder aus der Salpetersäure aufnimmt.

Die geschilderten Vorgänge vollziehen sich viel langsamer, wenn man die Lösungen von Rohrzucker in Salpetersäure einerseits ohne und andererseits mit Vanadinpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt. Sie stehen aber für die beiden Lösungen zueinander in dem gleichen Verhältnis wie nach vorherigem Anwärmen.

7. Schlussbemerkung.

Da, wo Vanadinpentoxyd überhaupt auffallend oxydationsbeschleunigend wirkt, wie in den oben unter 1., 2., 3., 4. behandelten Fällen, ist seine katalytische Wirkung zurückgeführt auf einen Zwischenvorgang, der darin besteht, daß das Vanadinpentoxyd Sauerstoff abgibt an den zu oxydierenden Stoff, dabei in blaues Vanadintetroxyd übergeht, das auf Kosten des Sauerstoffs vorhandener Oxydationsmittel, wie Salpetersäure oder Kaliumchlorat und Salzsäure, sich wieder in Vanadinpentoxyd verwandelt, welches rasch wieder Sauerstoff überträgt u. s. f. — Sonach wäre auch das Vanadinpentoxyd aus der Reihe der noch geheimnisvoll wirkenden Kontaktsubstanzen zu streichen.

Oben erwähnte Reaktionen, soweit sie einfachere Verhältnisse bieten, werden gegenwärtig auf Gleichgewichtszustände und Reaktionsgeschwindigkeiten näher untersucht.