Über die Darstellung von Vanadinmetall. III.¹

Von

WILHELM PRANDTL und HERMANN MANZ.

Reines Vanadinmetall ist trotz aller Bemühungen zahlreicher Forscher bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Das Ergebnis der mehrjährigen Versuche von PRANDTL und BLEYER war, daß man durch Reduktion von Vanadinpentoxyd mittels Aluminium nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verfahren bei Gegenwart von Calciumfluorid im günstigsten Falle ein Metall mit etwa 95 % Vanadin erhält; der Rest zu 100 ist im wesentlichen Sauerstoff in Gestalt eines niederen Vanadinoxyds, das sich mit dem Vanadinmetall legiert und sich dadurch der weiteren Einwirkung des Reduktionsmittels entzieht. Inzwischen haben sich auch OTTO RUFF und WALTER MARTIN² um die Darstellung von reinem Vanadin bemüht; sie reduzierten einerseits Vanadintrioxyd mit Aluminium unter Zusatz von Kohle, andererseits erhitzen sie Gemenge von Vanadintrioxyd mit Kohle oder Vanadinkarbid (VC) in RUFF's elektrischem Vakuumofen; sie erhielten teils sauerstoffhaltiges Metall mit höchstens 97.64 % Vanadin, teils karbidhaltiges mit höchstens 98.85 % Vanadin. Das von RUFF und MARTIN erhaltene Metall ist nur scheinbar etwas besser als das von PRANDTL und BLEYER dargestellte, weil erstere bei der Berechnung des Vanadiningehaltes die vorhandene unlösliche Schlacke (Al_2O_3), welche das ganze Metall durchsetzt, in Abzug brachten,³ während letztere nur den wirklich vorhandenen Vanadiningehalt angeben. Karbidhaltiges Vanadin ist bei gleicher molekularer Verunreinigung natürlich höher prozentig als oxydhaltiges (VC enthält 80.96 % V, VO dagegen nur 76.12 %). Die Eigenschaften des reinen Vanadins haben RUFF und MARTIN durch Extrapolation aus den Eigenschaften verschiedener sauerstoff-, kohlenstoff- und schlackenhaltiger Proben erschlossen.

¹ Vgl. W. PRANDTL und B. BLEYER, *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 217; *Ber.* **43** (1910), 2602.

² *Z. angew. Chem.* **25** (1912), 49.

³ Z. B. gefunden: 94.71 % V, 1.85 % C, 3.14 % Schlacke; auf schlackenfreies Metall umgerechnet: 98.08 % V, 1.92 % C.

Unsere Versuche, welche schon vor mehr als zwei Jahren begonnen wurden, bilden die unmittelbare Fortsetzung der Arbeiten von PRANDTL und BLEYER; wir beabsichtigten

1. die Rolle des Calciumfluorids bei der aluminothermischen Vanadingewinnung festzustellen;

2. sollte aufgeklärt werden, warum die aluminothermische Reduktion in den Händen der verschiedenen Forscher so wechselnde und meist wenig befriedigende Resultate geliefert hat;

3. sollte versucht werden, ob sich das primär erschmolzene oxydhaltige Vanadinmetall nicht durch geeignete Zusätze — wir dachten an Calciumhydrid oder Vanadinhydrid — vollständig desoxydieren lasse, ohne dabei andere Verunreinigungen aufzunehmen;

4. sollte zum Vergleiche Vanadin nach ROSCOE bzw. SETTEBERG¹ durch Reduktion von sauerstofffreien Vanadinchloriden mit Natrium dargestellt werden.

Für uns kamen von vornherein nur solche Arbeitsmethoden in Betracht, welche sich ohne besondere kostspielige Apparatur in jedem Laboratorium ausführen lassen und sich auch zur Darstellung größerer Mengen Vanadin eignen. Wenn auch unser eigentliches Ziel, die Darstellung ganz reinen Vanadins, nicht erreicht wurde, so hatte doch die Bearbeitung der oben stehenden Frage eine Reihe bemerkenswerter Ergebnisse.

I. Über die Bedeutung des Calciumfluorids für die aluminothermische Vanadingewinnung

haben wir schon an anderer Stelle² berichtet; der Zusatz von Calciumfluorid erniedrigt nicht nur den Schmelzpunkt der Schlacke und bedingt dadurch eine bessere Trennung dieser vom Metall, das Calciumfluorid setzt sich auch mit Vanadinpentoxyd um unter Bildung von Vanadinoxyfluoriden, die offenbar für die Reduktion günstigere Bedingungen bieten als das Oxyd. RUFF und MARTIN erklären sich die günstige Wirkung des CaF_2 nicht so fast mit der Bildung der Oxyfluoride an sich, als vielmehr mit der durch die verdampfenden Oxyfluoride bewirkten Durchmischung des Reaktionsgemenges. Wenn diese Auffassung zutreffend wäre, müßte der Zusatz jedes beliebigen indifferenten Stoffes, wenn er nur bei der Reaktionstemperatur vergast, eine gleich günstige Wirkung herbei-

¹ Öfvers. K. Vet.-Akad. Förhandl. Stockholm, 39 (1882), Nr. 10, S. 13.

² Ber. 44 (1911), 2582.

führen. Dies ist aber nicht der Fall; das Calciumfluorid läßt sich nicht einmal durch Calciumchlorid mit gleich gutem Erfolg ersetzen. Ein Gemenge von 100 g V_2O_5 , 49.5 g Al und 20 g wasserfreiem $CaCl_2$ wurde in einem Magnesiumoxydschacht¹ entzündet. Das Auftreten dicker brauner Wolken zeigte die Bildung und Verdampfung von Vanadinoxychlorid an; die Ausbeute an Metall (30 g = 53.6 % der Theorie) war aber schlecht und sein Gehalt betrug nur 86.7 % V. Dagegen läßt sich das Calciumfluorid durch Aluminiumfluorid bzw. Kryolith ersetzen, ohne daß der Vanadiningehalt des Metalles nennenswerte Einbuße erleidet, aber die Ausbeute ist schlechter als bei der Verwendung von Calciumfluorid. Kryolith verdampft bei der Reaktionstemperatur unter Dissoziation stärker als Calciumfluorid, durch die lebhaft Gasentwicklung wird viel Metall und Schlacke verschleudert, vielleicht verbindet sich auch das Natriumfluorid des Kryoliths mit Vanadinpentoxyd zu einem Natriumfluoroxyvanadat, das nicht bis zu Metall reduzierbar ist.

1. Versuch. Reaktionsgemenge 100 g V_2O_5 + 50 g Al-Gries im Kryolithschacht entzündet; starker Auswurf von Schlacke. Der Regulus wog nur 15.7 g (= 27.9 % der Theorie) und enthielt 93.7 % V.

2. Versuch. 100 g V_2O_5 + 50 g Al + 20 g Kryolith im Magnesiumoxydschacht entzündet. Blasiger, grobkristallinischer Regulus von 30 g Gewicht (= 53.5 % der Theorie) mit 92.4 % V.

Erhitzt man Gemenge von Vanadinpentoxyd und Kryolith im Platintiegel, so verflüchtigt sich wie beim Erhitzen mit CaF_2 Vanadin als Oxyfluorid, welches an feuchter Luft in V_2O_5 übergeht; das Sublimat von V_2O_5 enthält aber merkliche Mengen Aluminium.

Gemische von V_2O_5 und Natriumfluorid in verschiedenen Gewichtsverhältnissen gaben auch bei lange andauerndem Glühen kein Vanadin ab; bei Anwendung genügender Mengen Natriumfluorid erhält man eine weiße kristallinische Masse, die sich in Wasser löst und jedenfalls aus Natriumfluoroxyvanadaten besteht.

Ein Zusatz von Calciumfluorid — am besten wendet man auf 100 g V_2O_5 10 bis 15 g CaF_2 an — verbürgt zwar das Gelingen der Reduktion, ist aber für die Gewinnung eines hochprozentigen Metalles nicht unbedingt notwendig. Wir haben, nach vielen Mißerfolgen, einmal, als wir 100 g V_2O_5 mit 50 g Al-Gries im Magnesiumoxydschachte ohne alle Zusätze reduzierten, einen Regulus von 42 g Gewicht (74.8 % der Theorie) mit 94.7 % V erhalten.

¹ Zur Herstellung eines Magnesiumoxydschachtes läßt sich nur das sog. schwere Magnesiumoxyd, durch Glühen des Nitrats bereitet, verwenden.

Im Anschluß an die Versuche von RUFF und MARTIN, welche Vanadintrioxyd V_2O_3 mit Aluminium unter Zusatz von Kohle in Magnesiumoxyd reduzierten, haben wir versucht, wie die Gegenwart von Calciumfluorid die Reduktion von Vanadintrioxyd durch Aluminium allein beeinflußt. Da sich Gemenge von Vanadintrioxyd und Aluminiumgries bei gewöhnlicher Temperatur nicht entzünden lassen, verfahren wir folgendermaßen: An Stelle der sonst verwendeten Blechbüchsen¹ dienten zur Aufnahme des Flußspatschachtes mit dem Reaktionsgemenge hessische Tiegel von etwa 17 cm Höhe und 11 cm Durchmesser. Die gefüllten und bedeckten Tiegel — man kann auch das Reaktionsgemenge mit einer Schicht Flußspat bedecken — wurden in einen auf Rotglut erhitzten RÖSSLERSchen Gasofen eingesetzt und darin noch etwa 15 Minuten erhitzt. Dabei trat in allen Fällen die Reaktion von selbst ein und verlief ziemlich ruhig ohne nennenswerte Verschleuderung von Schlacke. Die Flußspatauskleidung sinterte zusammen, wurde aber nicht flüssig; dagegen bekamen die Tiegel infolge der plötzlichen und starken Erhitzung Risse und ließen sich nur einmal verwenden. Die Reduktion von Vanadintrioxyd mit der berechneten Menge Aluminium bei Gegenwart von Fluorcalcium hat uns in allen Fällen schönes Metall mit etwa 90—92 % Vanadin geliefert, und zwar in sehr guter Ausbeute, da die Reaktion viel ruhiger verläuft als mit Vanadinpentoxyd. Das Metall enthielt aber stets viel Schlacke (etwa 3—4 %); nach deren Abzug erhöht sich der Vanadiningehalt des Metalles auf etwa 96 %. Die Resultate unserer Versuche sind im einzelnen aus folgender Tabelle ersichtlich.

Nr.	Zusammensetzung des Reaktionsgemisches	Ausbeute an Metall in		V	% -Gehalt des Metalles an	
		g	% der Theorie		Schlacke	V nach Abzug der Schlacke
1	30 g V_2O_3 + 11 g Al	12	58.8	92.6	4.3	96.8
2	50 g V_2O_3 + 9.1 g Al + 20.5 g Ca	20	58.8	90.5	3.7	94.0
3	100 g V_2O_3 + 32.5 g Al + 8.0 g Ca	52	76.4	90.8	2.6	93.2
4	224 g V_2O_3 + 81.8 g Al	136	89.2	91.8	4.5	96.1
5	100 g V_2O_3 + 36.1 g Al + 10 g CaF_2	65	95.5	92.0	4.2	96.0

Die Versuche Nr. 1—4 wurden im Flußspat-, Nr. 5 im Magnesiumoxydschacht ausgeführt; die Metalle Nr. 3, 4 und 5 enthielten Aluminium.

¹ s. PRANDTL u. BLEYER, *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 221.

Wir schließen daraus, daß es trotz der guten Ausbeuten vorteilhafter ist, Vanadinpentoxyd zur aluminothermischen Reduktion zu verwenden als Vanadintrioxyd, dessen Darstellung aus dem Pentoxyd immerhin viel Arbeit macht. Das Mehr an Sauerstoff im Vanadinpentoxyd gegenüber dem Trioxyd, das den reaktionsfähigsten Teil des Gesamtsauerstoffs darstellt, steigert bei seiner Vereinigung mit Aluminium die Reaktionstemperatur ganz gewaltig; Vanadinpentoxyd bildet selbst das beste Heizmaterial für das Reaktionsgemenge, und je höher dessen Temperatur steigt, desto schlackenfreier ist das Metall. Als

II. Ursache der Mißerfolge bei der aluminothermischen Reduktion des Vanadinpentoxyds

betrachten wir, wenigstens zum Teil, einen Gehalt des angewendeten Pentoxyds an Alkali. V_2O_5 wird durch Rösten von Ammoniummetavanadat gewonnen und dieses durch Fällern von Alkalinanadatlösungen mittels Ammoniumchlorid. Das aus alkalihaltigen Lösungen gefällte Ammoniummetavanadat enthält stets Alkali, welches sich (namentlich wenn es sich um Kalium handelt) auch durch wiederholtes Umkristallisieren des NH_4VO_3 aus siedenden ammoniakalischen Lösungen nur schwer völlig entfernen läßt. Ein geringer Gehalt des Vanadinpentoxyds an Alkali ist im allgemeinen verhältnismäßig schwer zu erkennen, macht sich aber dem Kundigen schon im Aussehen des Pentoxyds bemerkbar. Ganz reines Vanadinpentoxyd zeigt im amorphen (nicht geschmolzenen) Zustand eine schöne rötlichgelbe Farbe; aus der Schmelze schießen beim Abkühlen schöne, starkglänzende Kristalle an, die nach völligem Erkalten gelbbraun gefärbt sind mit einem leichten violetten Flächenschimmer; sie sind in genügend dünner Schicht ganz klar mit dunkelrotgelber Farbe durchsichtig. Ihr Pulver ist dunkelgelb, etwa wie das von geschmolzenem Bleichromat. Alkalihaltiges Vanadinpentoxyd ist im amorphen Zustand schmutzig braungelb, aus der Schmelze erstarrt es bei sehr geringem Alkaligehalt gleichfalls zu stark glänzenden langen Prismen; diese sind aber auch nach völligem Erkalten dunkler gefärbt als die des ganz reinen V_2O_5 . Mit steigendem Alkaligehalt geht die Farbe der Kristalle über Dunkelbraun in Dunkelstahlblau über; das Pulver der Kristalle ist schmutzigbraun. Während ganz reines Vanadinpentoxyd unter starker Volumkontraktion erstarrt, bildet alkalihaltiges, wenn der letzte Rest der Schmelze erstarrt, Auftreibungen, stärker natriumhaltiges zeigt deutlich die Erschei-

nung des Spratzens. Am besten läßt sich ein selbst sehr geringer Alkaligehalt des Vanadinpentoxyds erkennen und zugleich quantitativ bestimmen, wenn man eine Probe davon im Chlorwasserstoff-Luftstrom bis zur völligen Verflüchtigung des Vanadins erhitzt und dann die Natur und die Menge des zurückbleibenden Alkalichlorids feststellt.

Alkalivanadat, im besonderen Alkalimetavanadat, wird durch feinverteiltes Aluminium wohl reduziert, es bildet sich aber kein Metall, sondern nur eine vanadinreiche Schlacke, gleichviel, ob die angewendete Aluminiummenge zur Reduktion nur des V_2O_5 oder auch zugleich zu der des Alkalioxyds ausreicht. Wir haben dies durch wiederholte Versuche festgestellt.

Reduziert man alkalihaltiges Vanadinpentoxyd mit einer für reines Oxyd berechneten Menge Aluminium, so wird vorzugsweise das freie V_2O_5 reduziert, während Alkalivanadat in die Schlacke geht, ohne sich an der Reaktion zu beteiligen. Infolgedessen bleibt ein Teil des angewandten Aluminiums unverändert, legiert sich mit dem gebildeten Vanadin, und man erhält schließlich eine Aluminium-vanadinlegierung. Aus alkalihaltigem Vanadinpentoxyd erhält man nur dann aluminiumfreies Metall, wenn man eine dem Alkaligehalt entsprechende Menge Aluminium weniger anwendet. Bei der Berechnung der in einem solchen Falle nötigen Aluminiummenge haben wir gute Erfahrungen gemacht, wenn wir eine dem vorhandenen Alkali entsprechende Menge Metavanadat von dem Gewichte des angewendeten unreinen Pentoxyds in Abzug brachten und nur die dem Reste entsprechende Menge Aluminium anwendeten. Das Alkali, als Metavanadat gerechnet, wurde also gewissermaßen als indifferenter Gemengteil des Reaktionsgemisches betrachtet.

500 g eines aus dreimal umkristallisiertem Ammoniummetavanadat dargestellten und für rein gehaltenen Vanadinpentoxyds wurden in der üblichen Weise im Fluorcalciumschacht mit 247 g Al und 50 g CaF_2 zur Reaktion gebracht. Ausbeute 200 g Metall (= 71.3 % der Theorie) mit 87.6 % V, 1.56 % Schlacke und 10.1 % Al. Es wurde nunmehr festgestellt, daß das verwendete V_2O_5 Alkali enthielt; es wurden darin 1.204 % Na_2O gefunden (entsprechend 4.73 % $NaVO_3$). Zur Reduktion von 183 g desselben Oxyds wurden dann nur 87 g (anstatt 91 g) Aluminium und 17 g CaF_2 angewendet; das gewonnene Metall enthielt 90.0 % V, 0.66 % Schlacke und nur Spuren von Aluminium; Ausbeute 73 g oder 71.1 % der Theorie.

PRANDTL und BLEYER haben schon früher bei (nicht veröffentlichten) Versuchen über die aluminothermische Darstellung von Ferrovandium aus Eisen-vanadat die gleiche Beobachtung gemacht. Als Ausgangsmaterial diente damals sehr unreine technische Vanadinsäure und technisches, alkalihaltiges Eisen-

vanadat, das vermutlich durch Füllen von Natriumvanadatlösung mit Eisenvitriol gewonnen worden war und infolge von Oxydation beim Trocknen hauptsächlich aus Ferrivanadat bestand. Bei Anwendung einer auf das vorhandene V_2O_5 und Fe_2O_3 berechneten Menge Aluminium zur Reduktion wurden Eisen-Aluminium-Vanadinlegierungen erhalten; wurde aber das Alkali als $NaVO_3$ in Abzug gebracht und entsprechend weniger Aluminium verwendet, so wurde nicht nur eine fast aluminiumfreie Eisenvanadinlegierung erhalten, sondern es war auch die Ausbeute und der Vanadiningehalt des Ferrovanadiums gestiegen. Diese Versuche, in deren Verlauf etwa 45 kg Ferrovanadium mit 40–45 % V dargestellt wurden, haben überdies ergeben, daß sich die aluminothermische Reduktion im Flußspatschachte nach PRANDL und BLEYER auch zur Gewinnung größerer Metallmengen in einem wissenschaftlichen Laboratorium eignet. Ohne große Kosten für Gefäße u. dgl. wurden in einem Flußspatschacht, der sich innerhalb eines kleinen Turmes aus lose aufeinander gelegten Ziegelsteinen befand, bis zu 20 kg Thermitmischung auf einmal verarbeitet; freilich ist bei der Heftigkeit der Reaktion große Vorsicht geboten.

Vielleicht sind Mißerfolge bei der Reduktion von Vanadinpentoxyd mit Aluminium in Magnesiumoxydgefäßen auch darauf zurückzuführen, daß sich ein Teil des V_2O_5 mit MgO zu Vanadat vereinigt, das nicht zu Metall reduzierbar ist. Calciumfluorid dagegen vereinigt sich mit Vanadinpentoxyd nicht zu Vanadaten.

III. Versuche zur Verbesserung des bei der aluminothermischen Reduktion erhaltenen Vanadins.

Wir haben zunächst untersucht, ob die Quantität des auf einmal verarbeiteten V_2O_5 -Al-Gemenges und im Zusammenhang damit die Reaktionstemperatur von Einfluß auf den Vanadiningehalt des erzielten Metalles ist. Je größere Mengen auf einmal verarbeitet werden, um so höher muß deren Temperatur steigen, weil die Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung relativ kleiner werden. Andererseits kann die Reaktionstemperatur durch geeignete Zusätze zum Reaktionsgemenge variiert werden. Das Ergebnis unserer Versuche ist, daß eine Steigerung der Reaktionstemperatur durch Anwendung großer Mengen ohne wärmeverbrauchende Zusätze (CaF_2) den Vanadiningehalt des Metalles nicht verbessert. Wir haben bei der Reduktion von 1 kg V_2O_5 kein besseres Metall erhalten als bei der von nur 50 oder 100 g V_2O_5 . Die Anwendung großer V_2O_5 -Mengen ohne temperaturmindernden CaF_2 -Zusatz ist nicht einmal zu empfehlen, weil infolge der lebhafteren Vergasung viel Schlacke und Metall ausgeworfen und dadurch die Ausbeute sehr beeinträchtigt wird. Als Beleg stellen wir einige charakteristische Versuche zusammen:

N.	Zusammensetzung des Reaktionsgemenges	Ausbeute an Metall		V	% - Gehalt des Metalles an V nach Abzug der Schlacke		Al, Fe
		g	% d. Theor.		Schlacke		
1	100 g V_2O_5 + 50 g Al + 20 g CaF_2	50	89.2	91.3	nicht best.	—	nicht best.
2	100 g V_2O_5 + 50 g Al + 20 g CaF_2	—	—	95.0	1.98	96.9	$\left\{ \begin{array}{l} 0.57 \text{ Fe} \\ 0.68 \text{ Al} \end{array} \right.$
3	150 g V_2O_5 + 74.7 g Al + 15 g CaF_2	54	64.2	95.1	0.91	96.0	$\left\{ \begin{array}{l} 0.87 \text{ Fe} \\ 0.79 \text{ Al} \end{array} \right.$
4	640 g V_2O_5 + 320 g Al + 90 g CaF_2	225	62.7	94.3	nicht best.	—	nicht best.
5	1000 g V_2O_5 + 495 g Al	126	22.5	93.5	1.51	94.9	0.73 Al

Die Versuche 1—3 wurden im MgO -Schacht, die Versuche 4 und 5 im CaF_2 Schacht ausgeführt. Alles durch aluminothermische Reduktion dargestellte Vanadin enthält etwas Fe, das aus dem käuflichen Aluminium stammt, desgleichen geringe Mengen Kohlenstoff.

Da es bei Anwendung der berechneten Menge Aluminium nicht möglich ist, ein oxydfreies Metall zu erhalten, scheint die Reaktion zwischen einem niederen Vanadinoxid und Aluminium umkehrbar zu sein und mit einem Gleichgewichtszustand zu enden, etwa folgendermaßen:

Bei Anwendung eines Überschusses an Aluminium erhält man oxydfreie Vanadinaluminiumlegierungen.

Es bestand noch die Möglichkeit, das aluminothermisch erschmolzene, noch flüssige Metall durch Zusatz eines geeigneten Reduktionsmittels sekundär vollständig zu desoxydieren. Wir brachten in dieser Absicht auf den Boden des Fluorcalciumschachtes, wo sich das erschmolzene Metall ansammelt, eine der zu erwartenden Oxydmenge angepaßte Menge Calciumhydrid und darauf das V_2O_5 -Al-Gemisch. Nach dem Niederschmelzen des Schachtinhaltes machte sich die Reaktion des flüssigen Metalles mit dem Calciumhydrid durch lebhafte Gasentwicklung und Auswurf von Schlacke deutlich bemerkbar, aber das erhaltene Metall, ein blasenfreier Regulus, enthielt nur etwa 91% V.

Das einfachste Mittel zur Desoxydation scheint auf den ersten Blick zu sein, das sauerstoffhaltige Metall mit Vanadinhydrid zu verschmelzen. Schon Roscoe¹ hat beobachtet, daß das durch Re-

¹ *Ann. Chem. Pharm.*, Suppl. 7 (1869), 70.

duktion von Vanadinchloriden (VCl_2 oder VCl_3) mit Wasserstoff erhaltene Metall stets etwas Wasserstoff enthält; seine Menge schwankt zwischen 1 und 3 ‰. MUTHMANN, WEISS und RIEDELBAUCH¹ haben Vanadinmetall im Wasserstoffstrom auf 1000—1300° erhitzt und gefunden, daß es dabei langsam Wasserstoff aufnimmt, bei genügend langem Erhitzen etwa 16 ‰ seines Gewichtes. Das erhaltene Vanadinhydrid beschreiben sie als schwarzes, an der Luft vollkommen beständiges Pulver mit 13.58 ‰ H, was etwa der Formel VH_8 entsprechen würde (berechnet: 13.56 ‰ H). Dieses Hydrid gedachten wir für unsere Zwecke zu verwenden und sahen uns deshalb veranlaßt, uns mit seiner Darstellung zu befassen.

Das von uns benutzte Vanadin war teils durch Reduktion von Vanadintrichlorid VCl_3 mit Natrium erhalten (siehe S. 220) und als solches schon pulverförmig, teils aluminothermisch gewonnen. Letzteres ist wegen seiner Härte (= 7) auf gewöhnlichem Wege nur schwierig zu pulvern und wird dabei leicht durch das Mörsermaterial verunreinigt; es läßt sich aber leicht und ohne Verunreinigung in Pulver verwandeln, wenn man es längere Zeit in sehr verdünnter Schwefelsäure als Kathode verwendet. Größere Vanadinstücke umwickelt man dabei mit einem Platindraht, kleinere füllt man in einen Glasrichter, dessen Rohr abgeschnitten wurde, und steckt als Stromzuführung einen Platindraht zwischen die Metallstücke. Das gebildete Metallpulver läßt sich durch Schlämmen und Sieben von gröberen Teilen befreien; sein Vanadiningehalt ist ungefähr der gleiche wie der des ursprünglichen Metalles, nur enthält es geringe Mengen Wasserstoff, etwa 0.6—0.8 ‰. Der Wasserstoff ist nur mechanisch in den porösen Metallteilchen eingeschlossen; bei gelindem Erhitzen entweicht er unter schwacher Verpuffung; auch durch Erwärmen des wasserstoffhaltigen Pulvers in einem sauerstofffreien Stickstoffstrom läßt er sich vollständig austreiben. Der zur Darstellung des Vanadinhydrids nötige Wasserstoff wurde aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, mit Kalilauge und schwefelsaurer Permanganatlösung gewaschen, zur Entfernung von Luftsauerstoff über glühendes Kupfer und platiniierten Asbest geleitet und durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet. Nach dieser Behandlung enthielt unser Wasserstoff nur noch unvermeidliche Spuren von Luftstickstoff. Das zu hydrierende Vanadinpulver befand sich in dünner Schicht in einem großen Porzellanschiffchen, dieses wiederum in einem Quarzglasrohr,

¹ Ann. 355 (1907), 86.

welches unter langsamem Durchleiten von Wasserstoff in einem Platinwiderstandsofen elektrisch erhitzt wurde. Die in dem Ofen erreichbare Maximaltemperatur betrug nach Messungen mit einem LE CHATELIERschen Pyrometer etwa 1000° .

Trotz aller angewendeten Sorgfalt und dreimaliger Ausführung des Versuches ist es uns nicht gelungen, das Vanadinhydrid zu erhalten; wir sind zu der Überzeugung gelangt, daß es nicht existiert. Erhitzt man Vanadinpulver im Wasserstoffstrom, so nimmt sein Gewicht wohl zu, aber nur sehr langsam; die Gewichtszunahme ist annähernd proportional der Zeit oder der Menge des darüber geleiteten Wassertoffs:

Versuch	Vanadinpulver	Dauer des Erhitzens	Gewichtszunahme
1	6.506 g (aluminotherm. aus V_2O_5 dargestellt)	120 Stunden	0.5328 g = 8.19 %
2	7.1486 g (aus VCl_3 durch Na reduziert; 93.24 % V)	195 „	1.1044 g = 15.45 %
3	1.1614 g (aluminotherm. dargestellt)	nicht bestimmt	0.1683 g = 14.49 %

Bei Versuch 3 wurde das Vanadin in einem kleinen Porzellanschiffchen zuerst in einem Verbrennungsrohr mit Bunsenbrennern, dann in einer engen Quarzglasröhre mit dem Leuchtgas-Sauerstoffgebläse stundenlang direkt erhitzt, bis die Gewichtszunahme bei weiterem Glühen nur noch sehr klein war.

Das Aussehen des Vanadinpulvers hatte sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom stark verändert; es war in ein hellgraues glanzloses, etwas zusammengebackenes Pulver übergegangen. Die Glasur der Porzellanschiffchen hatte sich nicht nur an den Stellen, die mit Vanadin in unmittelbarer Berührung waren, sondern auch auf der Außenseite der Schiffchen grau gefärbt, jedenfalls infolge der Aufnahme von Vanadin und der damit verbundenen Reduktion und Bildung von Vanadinsilizid. Die Tatsache, daß dies auch an Stellen eintrat, die mit Vanadinpulver nicht in direkte Berührung kamen, deutet auf eine, wenn auch geringfügige Verdampfung von Vanadin hin. Die von Vanadin bedeckten Stellen der Glasur waren blasig geworden, mit Vanadin verschmolzen und blätterten ab. Bei keinem der Versuche wurde das Erhitzen fortgesetzt, bis völlige Gewichtskonstanz eingetreten war; wir hätten sonst die Schiffchen voraussichtlich wochenlang glühen müssen. Wir brachen die Versuche ab, wenn die von MUTHMANN, WEISS und RIEDELBAUCH angegebene Gewichtszunahme annähernd erreicht war, und analysierten die Pulver.

Es wurde darin in getrennten Portionen Wasserstoff durch Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom, Stickstoff nach der Methode von KJELDAHL, Vanadin durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Es enthielt das Pulver von

Versuch 1	0.16 % H	4.05 % N	78.69 % V
„ 2	0.16 % H	5.82 % N	80.51 % V
„ 3	0.19 % H	4.20 % N	82.95 % V

Die Gewichtszunahme des Vanadins bei lang andauerndem Glühen in Wasserstoff rührt also bei unseren Versuchen im wesentlichen von der Aufnahme von Stickstoff und Sauerstoff her, welche, wenn auch nur in sehr geringen, so doch unvermeidlichen Mengen in dem auf übliche Weise entwickelten Wasserstoff stets enthalten sind (der Sauerstoff in Form von Wasserdampf, der durch Vanadin zerlegt wird). Gleichwohl ist anzunehmen, daß das Vanadinmetall von MUTHMANN, WEISS und RIEDELBAUCH wirklich größere als die von uns beobachteten Mengen von Wasserstoff aufgenommen hat, aber nur, weil es von seiner Darstellung her — Reduktion von Vanadinpentoxyd mit „Mischmetall“ — Metalle der seltenen Erden enthielt, die sich bekanntlich leicht mit Wasserstoff zu Hydriden vereinigen. PRANDTL und BLEYER haben in einer Probe des von WEISS und AICHEL dargestellten Vanadins nur 91—93 % V gefunden. MUTHMANN, WEISS und RIEDELBAUCH geben übrigens selbst zu, daß die Gewichtszunahme des Vanadins beim Erhitzen in Wasserstoff zum Teil einer Oxydation zuzuschreiben ist; den Gehalt des Wasserstoffs an Stickstoff haben sie nicht berücksichtigt. Sie geben ferner an, daß die Verbrennung des „Vanadinhydrids“ Schwierigkeiten bereitete und sich nicht genau ausführen ließ. Wir haben derartige Schwierigkeiten nicht gehabt.¹

Die beabsichtigte Verschmelzung von sauerstoffhaltigem Vanadin mit Vanadinhydrid hat sich also nicht ausführen lassen. Es ist übrigens zu erwarten, daß sie, selbst wenn sie ausführbar wäre, höchstens ein höherprozentiges, aber doch kein ganz reines Vanadinmetall geliefert hätte. Auch hier hätte sich ein Gleichgewichtszustand zwischen dem bei der Reaktion gebildeten Wasserdampf und dem Metall eingestellt.

¹ Wenn Vanadin beim Erhitzen im Wasserstoffstrome in ein Hydrid übergehen würde, hätte schon Roscoe bei der Reduktion von VCl_2 und VCl_3 im Wasserstoffstrom bei heller Rotglut kein Metall sondern ein Hydrid erhalten müssen.

IV. Die Reduktion von Vanadintrichlorid VCl_3 mit Natrium

ist schon von ROSCOE¹ und von SETTERBERG² versucht worden; ersterer erhielt dabei ein ziemlich unreines Metallpulver mit nur 91.1 % V, letzterer ein solches mit etwa 96 % V^3 im besten Falle. Die Verunreinigung des Metalles kann auch hier zum größten Teil nur aus Sauerstoff bzw. einem niederen Oxyde bestehen, obwohl eigentlich lauter sauerstofffreie Stoffe an der Reaktion beteiligt sind. Entweder ist das angewendete Chlorid nicht frei von Oxychlorid gewesen, oder es hat der schwer völlig auszuschließende Luftsauerstoff oxydierend gewirkt. Wir haben diese Darstellungsmethode für Vanadin einer erneuten Prüfung unterzogen, weil das Vanadintrichlorid, namentlich durch die Bemühungen von RUFF und LICKFETT,⁴ jetzt viel leichter zugänglich geworden ist als früher und deshalb in größeren Mengen angewendet werden kann. Als Ausgangsmaterial für seine Darstellung wählten wir das Vanadintetrachlorid VCl_4 , welches durch Erhitzen von aluminothermisch erzeugtem Vanadinmetall im Chlorstrom erhalten und durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde.⁵ Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde dann teils nach RUFF und LICKFETT mit Schwefel erhitzt, teils wurde sie mit käuflichem Chlorschwefel vermischt und langsam erwärmt; in letzterem Falle destillierte, während der Kolbeninhalt unter Bildung von Vanadintrichlorid in kurzer Zeit erstarrte, von etwa 80° an eine dunkelrote Flüssigkeit, bestehend aus Schwefelchloriden mit einem geringen Gehalt an Vanadin, wohl in Form von Vanadinoxytrichlorid; mit steigender Temperatur destillierte überschüssiges Schwefelchlorür und noch etwas VOCl_3 ab. Das Vanadintrichlorid wurde schließlich zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Schwefel oder Schwefelverbindungen in einem Strome von trockenem Kohlendioxyd erhitzt, bis eine Probe nach der Oxydation keine Reaktion auf Schwefelsäure gab.

Die Reduktion des Vanadintrichlorids mit Natrium wurde in einem schmiedeeisernen Rohr von 21 cm Länge und 3 cm lichter Weite ausgeführt; die an den beiden Rohrenden aufgeschraubten Verschlußstücke ließen sich mit Kupferringen gut aufdichten. In

¹ *Ann. Pharm.*, Suppl. 7 (1870), 82; 8 (1872), 96.

² *Öfvers. K. Vet.-Akad. Förhandl.* 39 (1882), Nr. 10, S. 13—21.

³ Berechnet aus der Sauerstoffaufnahme (75—75.5 %) bei der Oxydation.

⁴ *Ber.* 44 (1911), 506.

⁵ Vgl. KOPPEL, GOLDMANN u. KAUFMANN, *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 345.

dem Rohre konnten bis zu 45 g VCl_3 in einer Operation verarbeitet werden; es wurden stets 10 % Natrium mehr angewendet, als theoretisch notwendig waren. Das Rohr wurde folgendermaßen beschickt: der Boden wurde mit einer Schicht von geschmolzenem und gepulvertem Natriumchlorid bedeckt, darauf wurde das Gemenge von Vanadintrichlorid und Natrium (in kleinen Stücken) geschichtet, festgedrückt und mit einer Schicht von Natriumchlorid bedeckt. Das gefüllte und fest verschlossene Rohr wurde dann senkrecht in einen hessischen Tiegel gestellt, samt diesem in einen vorher auf Rotglut erhitzten RÖSSLERSchen Gasofen eingebracht und darin noch 15 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt zuerst zur Entfernung des überschüssigen Natriums mit Alkohol behandelt, dann mit heißem Wasser ausgezogen. Das zurückbleibende Metall bestand zum größeren Teil aus einem feinen schwarzen Pulver, zum kleineren aus Kügelchen von geschmolzenem Vanadin. Durch Schlämmen ließen sich die gröberen Teile von den feineren trennen. Das Metallpulver wurde schließlich mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Das feine schwarze Pulver enthielt durchschnittlich 92 % V, gröberes 93—94 %, die Kügelchen 96 % V. Beim Glühen im Wasserstoffstrom nimmt das schwarze Pulver metallische graue Farbe an. Alle untersuchten Proben enthielten Spuren von Eisen, aber kein Natrium.

Wir haben also bei der Reduktion von Vanadintrichlorid mit Natrium kein besseres Metall erhalten als unsere Vorgänger und auch kein vanadinreicheres als bei der aluminothermischen Reduktion. Bei der Empfindlichkeit des Vanadintrichlorids gegen feuchte Luft und den zahlreichen Manipulationen, denen es im Laufe seiner Herstellung und Verarbeitung unterworfen wird, ist es eben sehr schwer, ein ganz oxychloridfreies Präparat zu erhalten.

Wir haben übrigens auch versucht, eine andere sauerstofffreie Vanadinverbindung, das Vanadintrisulfid V_2S_3 , zu Metall zu reduzieren. Gemenge von Vanadintrisulfid und Aluminiumgries oder -staub lassen sich im Gasofen auf helle Rotglut erhitzen, ohne in Reaktion zu treten.

Das spezifische Gewicht des von uns erhaltenen Vanadinmetalls ist etwas höher als das von RUFF und MARTIN für annähernd gleich vanadinreiches Metall angegebene; wir fanden für aluminothermisch erzeugtes Metall mit 95.0 % V^1 D_{20}° 5.987

„ „ „ „ 93.5 % V^2 D_{20}° 5.980

¹ s. Versuch Nr. 2 auf S. 216.

² vom Versuch Nr. 5 auf S. 216.

für mit Natrium aus VCl_2 gewonnenes Metall

(geschmolzene Kügelchen) mit . . . 96.0 % V	D_{20}^0	5.819
	D_{∞}^0	5.754

Das von SETTERBERG auf letzterem Wege erhaltene Metall hatte die Dichte $D_{15^{\circ}}$ 5.87. Die Verunreinigungen des aluminothermisch erzeugten Metalles (Schlackeneinschlüsse, niedere Vanadinoxyde) sowie etwa darin vorhandene Hohlräume können den Wert der Dichte nur herabdrücken. Wir haben zu den Bestimmungen der Dichte blanke, äußerlich schlackenfreie und augenscheinlich kompakte Splitter des Metalles verwendet; zur Entfernung von Luftblasen wurden sie mit Wasser ausgekocht. Aus der Abhandlung von RUFF und MARTIN ist nicht zu ersehen, ob sie die gefundenen spezifischen Gewichte ebenso wie die Vanadinegehalte auf schlackenfreies Metall umgerechnet haben. Wir haben keine derartige Korrektur angebracht.

München, Chemisches Laboratorium der kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften, im Oktober 1912.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1912.