I. Untersuchungen über metallisches Vanadin,
Niob und Tantal;
gemeinsam mit *Rudolf Riedelbauch*.

Die Darstellung des metallischen Vanadins und Niobs in regulinischem Zustande war dem Einen von uns in Gemeinschaft mit O. Aichel¹⁾ im hiesigen Laboratorium vor etwa zwei Jahren gelungen. Die dabei angewandte Methode beruht auf der stark reducirenden Wirkung der Metalle der Edelerden (Mischmetall) gegenüber den Erdsäuren. Auch im Falle des Tantals fand diese Reduction statt, indessen gelang es damals nicht, dieses Metall in grösseren Stücken geschmolzen zu erhalten.

Das Verfahren ist also demjenigen von H. Goldschmidt²⁾ nachgebildet, nur wird in unserem Falle das kräftiger wirkende Mischmetall an Stelle des Aluminiums verwendet.

Bezüglich der älteren Methoden zur Herstellung von metallischem Vanadin, Niob und Tantal sei auf die ausführliche Literaturzusammenstellung hingewiesen, welche sich in der oben erwähnten Publication findet. Nachträglich möchten wir noch der Arbeiten von Setterberg³⁾ gedenken, welche seiner Zeit übersehen wurden; Setterberg erhielt Vanadin in Form mikro-

¹⁾ Diese Annalen **337**, 370—389.

²⁾ Diese Annalen **301**, 19; Zeischr. f. Elektr. **4**, 494 und **7**, 935; Schillings Journ. f. G. u. W. **26**, 44; Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 821; Physik. Zeitschr. **4**, 186.

³⁾ Diese Arbeit ist im Centralblatt nicht referirt und wurde seiner Zeit deshalb übersehen.

skopischer Krystalle von grosser Reinheit durch Einwirkung von Natrium auf Vanadinchlorid.

Die im Nachfolgenden beschriebene Experimentaluntersuchung hatte den Zweck, einige der wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der drei genannten Metalle festzulegen.

Ausgangsmaterialien. Für die Gewinnung von Vanadium stand 1 kg gereinigte Vanadinsäure zur Verfügung. Dieselbe wurde noch dreimal nach der Methode von A. v. Humboldt umkrystallisiert. Die benötigte Niobsäure wurde durch Reinigung eines Teils der Abfälle (4 kg) von der Verarbeitung von Samarskit gewonnen. Diese Niobsäure enthielt kein Titan und Tantal, jedoch noch erhebliche Mengen von Schwefelsäure, Ammoniumsulfat, sowie etwas Eisen und Zinn. Durch Behandeln mit Schwefelammonium, Salzsäure, Ausglühen mit Ammoniumcarbonat wurde die Substanz gereinigt. Wesentlich schwieriger und mehr Zeit beanspruchend war die Gewinnung genügender Mengen reiner Tantalsäure. Es standen circa 2 kg roher Tantalsäure zur Verfügung, die aus Tantalit gewonnen worden war; sie enthielt höchstens 50 pC. Tantalsäure, ferner Niob, Thonerde, Kieselsäure und Kalk in grösseren Mengen, Eisen und Titan in Spuren; das Präparat war frei von Zinn. Die Reinigung wurde nach der von Marignac⁴⁾ angegebenen Methode vorgenommen. Die Auflösung der rohen Tantalsäure mit Flusssäure wurde in Hartbleischalen bewirkt; diese Gefässe haben sich dazu recht gut bewährt, sie werden von der Flusssäure nur oberflächlich angegriffen und überziehen sich dabei mit einer Schicht einer blauen Substanz, welche das darunter befindliche Metall vor weiterem Angriff schützt. Die Auflösung der Tantalsäure erfolgte anfangs ziemlich stürmisch. Dabei hinterblieb — auch nach dem Erwärmen — ein unlöslicher Rückstand, der von der verdünnten Lösung abfiltrirt und erst

⁴⁾ Diese Annalen Suppl. 3, 333, 351; Suppl. 4, 3. Heft.

später verarbeitet wurde. Man setzte nun eine auf Tantal und Niob berechnete Menge Fluorwasserstoffkalium, also einen geringen Ueberschuss, in der Siedehitze zu. Die Trennung des Tantals vom Niob wurde durch systematisches fractionirtes Krystallisiren erreicht, wobei gleichzeitig Titan und Eisen entfernt wurden. Marignac gibt die Löslichkeit des Niobkaliumoxyfluorides in kaltem Wasser als 1:125 und die des Tantalkaliumfluorides als 1:151 an. Wir fanden indessen, dass die Löslichkeit des Niobsalzes sicher grösser ist, als angegeben. Das schwerlösliche Kaliumtantalfuorid bildet beim Krystallisiren bis zu 1 cm lange Individuen von prismatischer Form, während das Niobsalz in Tafeln anschießt. Es gelingt in den meisten Fällen leicht, etwa vorhandene Niobkrystalle in den Tantalfractionen schon mit unbewaffnetem Auge zu erkennen, und unter dem Mikroskope kann man sogar die geringste Menge von Niob neben Tantal noch deutlich nachweisen. Marignac verwendete zu diesem Zwecke Galläpfeltinctur, welche bei Anwesenheit von Niob roth gefärbt werden soll. Wir können dies nicht bestätigen, haben vielmehr gefunden, dass weder völlig reines Niob- noch Tantalsalz irgend welche Veränderung an Galläpfeltinctur hervorbringt. Durch den Krystallisationsprozess wurden bald reichliche Mengen reinen Tantalsalzes erhalten; es gelang in etwa vier Wochen weitaus den grössten Theil des Tantals in reinem Zustande zu gewinnen; zugleich erhielt man nur wenige kleine Mittelfractionen, welche niob- und tantalhaltig waren, und grosse Mengen von niobhaltigen Endfractionen, die kein Tantal enthielten. Eisen und Titan sammeln sich in den Niobfractionen an.

Der bei der Behandlung des Rohmaterials mit Flusssäure erhaltene Rückstand wurde mit der fünf- bis sechsfachen Menge Monokaliumsulfat andauernd geschmolzen, der Salzkuchen hierauf mit Wasser aufgekocht, die ungelöste Tantal-, Niob- und Titansäure abfiltrirt und letztere durch andauerndes Kochen mit Salzsäure ausgezogen. Will man dabei nicht beträchtliche

Verluste durch Lösung von Tantalsäure erleiden, so muss man nach dem Aufkochen mit Salzsäure stark verdünnen, abermals kochen und heiss abfiltriren. Die sogenannte Tantalschwefelsäure ist nämlich in beträchtlichen Mengen in Salzsäure löslich, scheidet sich aber beim Kochen der stark verdünnten Lösung wieder aus. Das Gemenge der von Titan und Eisen auf diese Weise befreiten Niob- und Tantalsäure, welches noch Kalk enthielt, wurde nun in derselben Weise wie oben beschrieben mit Flusssäure behandelt, mit Fluorwasserstoffkalium versetzt und durch systematisches Krystallisiren getrennt. Schliesslich konnten Fractionen mit geringerem Tantargehalt mit den entsprechenden der ersten Portion vereinigt und weiter verarbeitet werden. Das Kaliumtantalfuorid kann mit Vortheil aus Salzsäure umkrystallisirt werden.

Das auf diese Weise erhaltene Kaliumtantalfuorid wurde dann in grossen Platinschalen mit concentrirter Schwefelsäure mehrmals abgeraucht, eine Operation, welche wegen starken Stossens sehr vorsichtig vorgenommen werden muss. Es empfiehlt sich, das Doppelfluorid nur mit Schwefelsäure zu befeuchten und kräftig zu erhitzen und den Zusatz von Schwefelsäure sowie das Erhitzen häufig zu wiederholen. Auf diese Weise vermeidet man das lästige Verspritzen des werthvollen Materials und man erhält schliesslich ein Gemenge von Kaliumsulfat und Tantalsäure-Schwefelsäure in Form eines geschmolzenen Kuchens. Dieser wird aufs feinste pulverisirt und so dann so lange mit Wasser ausgekocht, bis in einer grösseren Menge des Filtrates Schwefelsäure nicht mehr nachweisbar ist. Die Verbindung von Tantalsäure mit Schwefelsäure ist sehr beständig; selbst beim dauernden Erhitzen auf Rothglut gelingt es nicht, die Schwefelsäure vollständig zu entfernen; Wöhler⁵⁾ giebt an, dass die Schwefelsäure durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat leicht verflüchtigt werden könne, wir fanden in-

⁵⁾ Diese Annalen **31**, 120.

dessen, dass man drei bis vier Mal auf dem Gebläse glühen muss unter häufigerem Zusatz von Ammoniumcarbonat, um eine völlige Entfernung der Schwefelsäure zu erreichen.

Man erhält auf diese Weise reine Tantalsäure von blendend weisser Farbe; diese verändert sich auch beim Glühen kaum merklich ins Gelbe. Dieser Befund widerspricht den Angaben aller früheren Autoren, welche behaupten, dass die reine Tantalsäure beim Glühen durch das Auftreten einer citronengelben Färbung charakterisirt ist. Auch die Niobsäure bleibt beim Erhitzen fast völlig weiss. Die Angabe, dass ein Tantalgehalt in Niobsäure durch Gelbfärbung beim Erhitzen sich kundgiebt, verdient sonach keinen Glauben mehr.

Alles in allem erhielt man etwas mehr als 1 kg reiner Tantalsäure.

Das specifische Gewicht der Tantalsäure wurde ermittelt zu 7,5108 und 7,5867 bei 20°. Mittelwerth **7,55**.

Marignac fand das specifische Gewicht von Tantalsäure, welche mit Monokaliumsulfat umgeschmolzen worden war, zu 7,60 bis 7,64, aus Fluorammonium-Tantalfluorid gewonnene Tantalsäure lieferte den Werth 8,01. Nach Rose schwankt das specifische Gewicht der Tantalsäure, je nach der Herstellung und dem Grade der Erhitzung, von 7,03 bis 8,25. Muthmann fand den Werth 7,8698.

Gewinnung des Mischmetalls. Zur Ausführung der Versuche in etwas grösserem Maassstabe war es nöthig, Mischmetall in entsprechend grossen Mengen herzustellen. Dies geschah durch Elektrolyse der wasserfreien Chloride der seltenen Erden nach der im hiesigen Laboratorium gebräuchlichen Methode⁶⁾. Zur Verwendung gelangten Ceritoxide mit etwa 30 pC. Cergehalt, welche sich in Salzsäure glatt auflösten. Dieser geringe Cergehalt liess eine etwas grössere Verbrennungs-

⁶⁾ Diese Annalen **320**, 230; **331**, 1.

wärme erwarten, als sie Muthmann und Weiss⁷⁾ für ein Metall mit etwa 45 pC. Cer bestimmten, da das Cer von den seltenen Erdmetallen die kleinste Verbrennungswärme besitzt; dieses Metall ergab 1655,5 cal pro 1 g. Es wurden gefunden:

Nr.	Mischmetall angewandt	Entwickelte Wärme	Corrigirte Temperatur- differenz	Verbrennungs- wärme pro 1 g
1.	2,2585 g	3817,04 cal	1,419°	1655,2 cal
2.	2,2011 g	2195,14 cal	0,823°	1834,1 cal
3.	1,7365 g	2965,27 cal	1,106°	1710,6 cal
4.	1,8685 g	3117,32 cal	1,162°	1661,5 cal

Mittelwerth pro 1 g Mischmetall = 1715,3 cal.

Die Bestimmungen waren wieder in der Kröcker'schen Bombe⁸⁾ vorgenommen worden; sie ergaben also, wie erwartet, eine höhere Verbrennungswärme als sie das von Weiss und Aichel verwendete Metall besass (1655,5 cal). Es konnte deshalb auch eine noch stärkere Reductionswirkung erwartet werden; die im Nachfolgenden beschriebenen Reductionsversuche der Erdsäuren bestätigten dies.

Herstellung des metallischen Vanadins, Niobs und Tantals. Bezüglich der Herstellung des Vanadins und Niobs weichen die Versuche von den früheren nur dadurch ab, dass sie in etwas grösserem Maassstabe ausgeführt wurden. Gewöhnlich wurden etwa 200 g des Mischmetalls und ein kleiner Ueberschuss der berechneten Menge der Vanadin- oder Niobsäure gemischt und in einem Magnesiatiegel abgebrannt. Das Mischmetall war stets auf der Drehbank zu sehr feinen Spähnen abgedreht; ein Verbrennen des Metalls liess sich am besten dadurch vermeiden, dass man die Drehbank mit geringer Geschwindigkeit und ohne jede Stockung (Motorbetrieb) laufen liess. Im Falle des Vanadins und Niobs war die Reaction

⁷⁾ Diese Annalen **331**, 1.

⁸⁾ D. R. G. M. Nr. 55891.

immer in längstens einer Secunde beendigt und das entstandene Metalloxyd glatt geschmolzen; nach dem Erkalten erhielt man regelmässig glatt geschmolzene Metallreguli von Vanadin und Niob. Nicht so einfach gestaltete sich die Gewinnung von Tantalmetall. Das Abbrennen eines Gemisches von Tantalsäure und Mischmetall erfolgt nur sehr langsam, man kann bequem das Fortschreiten der Reaction beobachten und niemals findet ein Zusammenfliessen der Schlacke statt; man erhält vielmehr ein Gemenge von gesintertem Oxyd und Körnchen geschmolzenen Metalls. Der Reductionsvorgang verläuft nicht in so kurzer Zeit, dass die frei werdende Wärmemenge ausreicht, die Reactionsproducte zum vollkommenen Schmelzen zu bringen. Weiss und Aichel⁹⁾ haben seiner Zeit die Ansicht ausgesprochen, dass der gewünschte Effect erzielt werden würde, wenn man grössere Mengen zur Reaction brächte. Wir haben mit etwa fünf Mal so grossen Mengen gearbeitet, konnten aber trotzdem keine wesentliche Beschleunigung des Reactionsvorganges erzielen; die dadurch erzielten Tantalkörner waren allerdings viel grösser als beim Abbrennen kleinerer Mengen. Man musste also, um zu einem günstigeren Resultate zu gelangen, die Wärmeverluste möglichst herabsetzen und die Reaction in einem Gefäss vornehmen, das im Moment des Reductionsbeginnes schon auf höhere Temperatur vorgewärmt war. Wir verfahren demgemäss folgender Weise: Das Gemenge von Tantalsäure und Mischmetall wird, wie immer, in einen hessischen Tiegel gestampft, der mit Magnesia ausgekleidet ist und der aussen von starken Eisendrähften zusammengehalten ist; auf den Magnesiatiegel wird ein etwas grösserer hessischer Tiegel gestülpt, dessen Boden mit einem kleinen Loche versehen ist. Die beiden Tiegel werden in einen grossen Tiegel gestellt, und zwar in der Weise, dass der Magnesiatiegel vom Boden des äusseren Tiegels einige Centimeter entfernt bleibt

⁹⁾ loc. cit.

(Verkeilen mit Chamottescherben). Das Ganze stellt man in ein grösseres Gefäss, welches heissen Chamottesand von etwa 400° enthält. Inzwischen hat man in einer Eisenschale mehrere Kilogramm Eisenthermit erhitzt, was man ohne Gefahr thun kann. Ist der Thermit heiss genug, so füllt man ihn rasch in den Zwischenraum der beiden Tiegel und entzündet ihn; durch Nachfüllen weiterer Mengen von Thermit füllt man schliesslich den Zwischenraum bis nahe an den Rand des Magnesiatiegels mit geschmolzenem Eisen und Aluminiumoxyd an. Währenddem ist gewöhnlich schon die Entzündung des Tantalsäure-Mischmetallgemenges erfolgt; die Reduction wird bei dieser Anordnung nicht durch eine Zündmasse eingeleitet, die von dem geschmolzenen Eisen und Aluminiumoxyd herührende Wärme durchdringt den Magnesiatiegel sehr rasch, wärmt dessen Inhalt auf die Entzündungstemperatur an und bewirkt dadurch, dass das Reactionsgemenge im Magnesiatiegel von allen Seiten fast gleichzeitig zur Umsetzung gebracht wird. Die Abkühlung des ganzen Systems dauert etwa sechs Stunden, bis man den Magnesiatiegel herausnehmen kann. Bei den auf diese Weise ausgeführten Versuchen war die Schlacke immer vollständig zusammengeschmolzen und in ihr eingebettet, am Boden des Tiegels fast aufsitzend, ein glatt zusammengeschmolzener Regulus von metallischem Tantal. Die Schlacke enthielt, wie im Falle des Vanadins und Niobs, nur geringe Mengen von Tantalsäure.

Untersuchung der Metalle auf Reinheit.

1) *Vanadin*. Ceritmetalle, Eisen, Magnesium oder andere Verunreinigungen konnten nicht gefunden werden. Die quantitative Bestimmung wurde nach der Methode von Emil Campagne¹⁰⁾ ausgeführt. Um mit Hülfe derselben richtige Werthe zu erhalten, muss man in unserem Falle folgendermassen ver-

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3164.

fahren: Das Metall wird zunächst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade in einem langhalsigen Rundkolben, den man schief stellt, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, bis es gelöst ist. Bei der darauf folgenden Reduction mit concentrirter Salzsäure und beim späteren Abbrauchen derselben mit concentrirter Schwefelsäure treten nämlich sehr leicht Verluste durch Verspritzen ein, wenn man nicht obige Anordnung wählt. Die mässig saure Lösung wird hierauf bei 60° mit Permanganat titirt ($\frac{n}{100} \text{KMnO}_4$).

Vanadin 0,4130 g gelöst zu 1000 ccm, hiervon 50 ccm verbrauchten 40,3 ccm $\frac{n}{100} \text{KMnO}_4$ (Mittel aus zehn sehr gut übereinstimmenden Versuchen); daraus berechnet sich der Vanadinegehalt zu **99,70**.

2) *Niob*. Enthielt Spuren von Eisen. Bei der quantitativen Analyse wurde das Metall in Flusssäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, zweimal mit Flusssäure abgeraucht, wobei kein unlöslicher Rückstand verblieb, die schwach saure Lösung mit Ammoniumcarbonat gefällt und unter öfterem Zusatz von kohlensaurem Ammonium alle Fluorverbindungen verjagt.

Niob angewandt 0,2708 g,

Niobsäure gefunden 0,3863 g; entspricht **100,3** pC. *Niob*.

3) *Tantal*. Enthielt geringe Mengen von Eisen und Ceritmetallen; die quantitative Analyse wurde in analoger Weise wie die des Niobs ausgeführt.

Tantal angewandt 0,1743 g.

Rückstand 0,0012 g = 0,68 pC.

Tantalsäure 0,2116 g = 99,08 pC. Ta.

99,76 pC.

Physikalische Eigenschaften.

1. Farbe und Krystallisationsfähigkeit.

Die Farbe des Vanadins ist am besten zu vergleichen mit der, welche kohlenstoffreiches, feinkörniges Gusseisen auf frischer Bruchfläche zeigt. Sie ist beim Liegen an der Luft monatelang haltbar, und selbst bei mehrtägigem Kochen mit concentrirter Salzsäure wird sie nicht im Geringsten verändert. Bei sehr langem Liegen in der Laboratoriumsluft bekommen allerdings die Bruchflächen ein etwas bleiartiges Aussehen und der anfangs fettartige Glanz verblasst merklich; auf polirten Flächen jedoch ist er auf unbegrenzte Zeit haltbar. Grössere compacte Metallstücke, wie sie aus der Schmelze herausgenommen werden, zeigen messing- oder bronzefarbige bis blaue Anlauffarben und ahmen damit das Farbenspiel des Buntkupfererzes nach. In mehreren Fällen wurden Reguli erhalten, welche an der Oberfläche deutlich ausgebildete Krystalle¹¹⁾ zeigten. Bei einigen anderen Versuchen wurden jedoch Metallstücke gewonnen, deren Oberfläche vollständig glatt und ohne jedes Zeichen von Krystallisation war. Die Ursache dieser Krystallisation konnte nicht ermittelt werden. Bei einem Versuch erhielt man sogar zwei Reguli, von denen der eine schöne Krystalle zeigte, während der andere eine glatte Oberfläche besass. Die Krystalle hatten stets eine messinggelbe Anlauf Farbe und folgten den Krümmungen der Oberfläche des Metallstückes. Sie haben also gebogene Flächen und Kanten, weshalb auch Messungen nicht ausführbar sind. Die Krystalle stellen langgezogene Prismen dar, in Combination mit einem Rhomboëder am Ende und sind bis zu 8 mm lang. Scheinbar sind sie hexagonal. Weiss und Aichel¹²⁾ kamen seinerzeit zu einem ähnlichen Schlusse. Sie betrachteten diese Metalle als

¹¹⁾ Ofvers. af kongl. Sv. Vet. Akad. Förhandl. 1882.

¹²⁾ Diese Annalen **337**, 382.

hexagonal, nämlich als verzwillingte Rhomboëder, und wollten in diesem Umstande einen Beweis für die Zugehörigkeit des Vanadins zur Gruppe des Arsens, Antimons und Wismuts erblicken, die ebenfalls in Rhomboëdern krystallisiren. Diese Annahme ist indessen unrichtig. W. C. Brögger und Gustav Flink¹³⁾ haben die von Setterberg dargestellten Krystalle eingehend krystallographisch untersucht und gefunden, dass das Vanadin in drei Typen krystallisirt, und zwar als Combination von Rhombendodekaëder und Würfel, als Rhombendodekaëder prismatisch nach einer trigonalen Zwischenaxe ausgezogen, und in Form von tafelförmigen Zwillingen nach $\frac{4}{3}O$. Brögger und Flink bemerken ausdrücklich, dass die Krystalle des zweiten Typus, der übrigens der häufigste ist, wie ein hexagonales Prisma mit aufgesetztem Rhomboëder aussehen. Die Krystalle sind also nicht hexagonal, sondern regulär, und die Analogiebeziehungen mit dem Arsen, Antimon und Wismut sind hinfällig.

Es wäre vielleicht noch zu bemerken, dass die Krystalle stets auf der dem Boden des Tiegels zugekehrten Oberfläche des Regulus auftraten, während die obere Seite immer glatt geschmolzen war.

Die Farbe des Niobs ist weiss, etwas ins Gelbe spielend. Es zeigt keinerlei Anlauffarben und erhält solche auch beim Liegen an der Luft nicht. Sein Glanz ist ebenfalls ausserordentlich haltbar und erleidet selbst beim tagelangen Kochen mit Königswasser keinerlei Veränderung. In krystallisirtem Zustande konnte das Niob niemals erhalten werden.

Die Farbe des Tantals ist rein weiss, mit einem geringen Stich ins Graue, der Glanz ist sehr lebhaft und scheinbar ebenfalls von unbegrenzter Haltbarkeit.

¹³⁾ Groth, Zeitschr. f. Kryst. u. Miner. 9, 233.

2. Härte.

Die Härte des Vanadins ist 7,5.

Die Härte des Niobs ist 6,5.

Die Härte des Tantals liegt zwischen 6 und 6,5.

Werner von Bolton¹⁴⁾ hat in seiner ersten Abhandlung über das Tantal angegeben, dass die Härte des Tantals diejenige des Diamanten erreicht. Er schliesst dies daraus, dass es ihm nicht gelang, das Tantal mit einem Diamantbohrer zu durchlöchern. Später hat er diese Angaben corrigirt¹⁵⁾ und angegeben, dass es die Härte des härtesten Stahles erreicht. Damit ist er also in Uebereinstimmung mit obigem Befunde. Es war ihm bei Aufstellung seiner ersten Betrachtung nicht bekannt, dass man ductile Metalle mit Diamantbohrern überhaupt nicht bohren kann. Oben angegebene Werthe wurden nach der altbekannten Methode mit der Härtescala ermittelt, welche dazu völlig ausreichend ist.

3. Sprödigkeit.

Alle drei Metalle sind ziemlich spröde.

Vanadin ist spröde wie Glas, Niob hat eine Sprödigkeit, welche etwa der des Gusseisens gleichkommt, während Tantal in kleineren Partien sich aushämmern lässt. Werner von Bolton¹⁶⁾ giebt an, dass das Tantalmetall, welches etwas oxydhaltig war, den besten Stahl an Zähigkeit übertreffe.

*4. Specifisches Gewicht.**Vanadin.*

Das specifische Gewicht des Vanadins wurde an zwei Metallstücken von 4,3 bzw. 7,8 g Gewicht bestimmt. Dieselben waren von Schlacke vollständig frei, ohne jede Poren

¹⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 45.

¹⁵⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 503–504.

¹⁶⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 45.

und waren vorher durch Auskochen mit Salzsäure und Abschleifen auf der Schmirgelscheibe äusserlich sorgfältigst gereinigt worden. Die mit Hülfe der hydrostatischen Wage ausgeführten Bestimmungen ergaben folgende Werte:

I. Gewicht in Luft 4,3140 g, $t = 15^{\circ}$
 „ in Wasser 3,5980 g
 Auftrieb 0,7160 g

II. Gewicht in Luft 7,8725 g, $t = 15^{\circ}$
 „ in Wasser 6,5655 g
 Auftrieb 1,3070 g

Daraus berechnet sich das specifische Gewicht, bezogen auf den luftleeren Raum

$$d(15^{\circ}) \text{ zu } \begin{cases} 1) 6,026 \\ 2) 6,021. \end{cases}$$

Bemerkt sei noch, dass die zur Bestimmung verwendeten Metallstücke von zwei ganz verschiedenen Versuchen stammten.

Dieser Wert weicht nicht unbeträchtlich von den früher gefundenen Zahlen ab.

Roscoe¹⁷⁾ giebt das specifische Gewicht des Vanadins d_{15}^{15} zu 5,5 an.

Moissan¹⁸⁾ findet für geschmolzenes Vanadin mit circa 5 pC. Kohlenstoff, $d_{20}^{20} = 5,8$; Setterberg¹⁹⁾, dessen Metall von grösserer Reinheit war und eventuell nur geringe Mengen von Natrium oder Silicium enthalten konnte, fand die Werthe 5,866 und 5,875 für Vanadin in Form von mikroskopischen Krystallen.

Niob.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts von Niob wurde an mehreren Metallstücken ausgeführt, und zwar sowohl mit

¹⁷⁾ Phil. Transactions 1869, 679.

¹⁸⁾ Compt rend. **122**, 1301—1302.

¹⁹⁾ Oefv. Ak. St. 1882, 1013.

Hülfe der hydrostatischen Wage, als auch unter Anwendung des Muthmann'schen Pyknometers.

I. Niob in Luft 0,3078 g, $t = 15^{\circ}$

„ in Wasser 0,2711 g

Auftrieb 0,0367 g

Specifisches Gewicht, bezogen auf den luftleeren Raum:

$$d_{15}^{15} = 8,4000.$$

II. Pyknometer + Niob 19,3334 g, $t = 19,8^{\circ}$

Pyknometer 10,8738 g

Niob 8,4596 g

Pyknom. + Niob + Wasser 28,3230 g

Pyknom. + Wasser 20,8686 g

Daraus specifisches Gewicht, bezogen auf den luftleeren Raum

$$d_{19,8} = 8,431.$$

Zwei weitere Bestimmungen ergaben die Werthe 8,260 und 8,225. Beim Zertrümmern der zu diesen Bestimmungen verwendeten Metallstücke zeigte sich jedoch, dass dieselben im Innern einige kleine Bläschen hatten. Aus diesem Grunde wurde das Material pulverisirt und die unter II. angegebene Bestimmung im Pyknometer ausgeführt. Die beiden oben erwähnten Werthe 8,400 und 8,431 dürften jedenfalls die zuverlässigeren sein. Vergleicht man diese Werthe mit denen früherer Autoren, so ergibt sich, dass sie bedeutend höher sind, als die von Roscoe (1878) und Marignac (1868) gefundenen. Roscoe²⁰⁾ fand $d_{15}^{15} = 7,06$ und Marignac²¹⁾ erhielt für geglähtes Niob $d = 7,37$. Der Werth von 8,4 dürfte wohl dem wirklichen specifischen Gewicht des reinen Niobs ziemlich nahe kommen.

Tantal.

Die Bestimmung wurde ebenfalls mit der hydrostatischen Wage und mit Hülfe des Muthmann'schen Pyknometers

²⁰⁾ Chem. News 3725.

²¹⁾ Börnstein und Landolt, Tabellen.

ausgeführt, und zwar letzteres deshalb, weil der Regulus beim Zerschlagen im Innern einige Poren aufwies. Die Bestimmung mit der hydrostatischen Wage ergab den Werth 12,65.

Bestimmung im Pyknometer:

Pyknometer + Tantal	14,7699 g, t = 16°
Pyknometer	10,8739 g
Tantal	3,8960 g
Pyknometer + Wasser + Tantal	24,4954 g
Pykuometer + Wasser	20,8686 g

Daraus berechnet sich das specifische Gewicht des Tantals bezogen auf luftleeren Raum und 16° zu **14,491**. Im Vergleich zu früheren Angaben kann dieser Werth als sehr hoch bezeichnet werden.

H. Rose²²⁾ fand für pulverförmiges Tantal die Werthe 10,08–10,78, Moissan²³⁾ für geschmolzenes Tantal mit 0,5 pC. Kohle d = 12,79. Recht gut stimmt der von W. Borchert²⁴⁾ im Laboratorium von Siemens & Halske-Charlottenburg gefundene Werthe überein, nämlich d = 14,08 für ein Metall, welches aus Kaliumtantalfuorid reducirt worden war und 98,6 pC. reines Tantal enthielt. Auffällig dagegen sind die von v. Pirani²⁵⁾ gefundenen Werthe 16,64 und 16,5 für reines geschmolzenes Tantal bzw. Tantaldraht.

Aus den gefundenen specifischen Gewichten berechnen sich folgende *Atomvolumina*:

Vanadin =	8,50
Niob =	11,14
Tantal =	12,61

Diese Werthe sind natürlich beträchtlich niedriger als die, welche man früher aus den wesentlich kleineren specifischen Gewichten ermittelte. Die neuen Werthe, in die Curve der

²²⁾ Moissan, Chimie minérale II, 146.

²³⁾ Compt. rend. **134**, 212.

²⁴⁾ Siehe W. v. Bolton, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 48.

²⁵⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 48.

Atomvolumina eingetragen, corrigiren diese nicht unwesentlich, und zwar erhält diese dadurch einen viel stetigeren Verlauf, als es bisher der Fall war.

5. *Specifische Wärme.*

Da die Metallmengen, welche zur Bestimmung der specifischen Wärmen zur Verfügung standen, bei den einzelnen Metallen nur bis zu 50 g betrugen, so musste man ein Calorimeter verwenden, welches einen kleinen Wasserwert besass, also einen möglichst kleinen Apparat, der auch die Anwendung geringer Wassermengen zuließ. Man konnte dann noch Temperaturerhöhungen bis zu 2° erwarten, wenn man etwa 100 g Wasser verwendete. Für diesen Zweck hat sich die Verwendung eines vierwandigen Dewar'schen Gefässes von der Form eines Reagensglases vorzüglich bewährt, und zwar nicht allein wegen der geringen Dimension des Apparates, sondern auch wegen der grossen Constanz der Temperatur und der geringen Beeinflussung des Calorimeterwassers durch äussere Wärme. Es genügte in den meisten Fällen, das Calorimeter mit Wasser zu füllen, welches aus einer circa 25 Liter enthaltenden Flasche, die sich dauernd in dem Versuchsraume befand, zu entnehmen, um schon nach ganz kurzer Zeit mit dem Versuche beginnen zu können. Das Dewar'sche Gefäss befand sich in einer Hülse aus Asbestpappe, und diese war mit Hülfe von Wolle in ein grosses Calorimetergefäss eingebaut. Das Rühren geschah mit Hülfe eines Motors und das Ablesen der Temperatur wurde wie bei allen ähnlichen Versuchen aus einer Entfernung von 4 m mittelst eines Fernrohres ausgeführt, welches gestattete, $\frac{1}{100}^{\circ}$ des Thermometers in einer Länge von etwa $1\frac{1}{2}$ mm zur Darstellung zu bringen. Das Erwärmen der Metalle geschah in strömendem Wasserdampf, zu welchem Zweck ein eigener kleiner Apparat construirt wurde, der sich vorzüglich bewährte. Die Bestimmung des Wasserwerthes wurde mit chemisch reinem Silber ausgeführt. Das Calorimeter ent-

hielt stets 100 g Wasser. Der Ausgleich der Temperatur erfolgte so rasch (circa 10 Sekunden), dass eine Correctur nicht angebracht werden konnte. Eine Reihe von genau durchgeführten Versuchen ergab die überraschende Thatsache, dass ein Wasserwerth des Gefässes überhaupt nicht zu existiren scheint. Vier angestellte Versuche ergaben folgende sehr gut übereinstimmende Werthe.

	I.	II.	III.	IV.
Silber angewandt	50,0683 g	50,0683 g	50,0683 g	50,0683 g
Anfangstemperatur	16,733°	15,600°	15,593°	15,558°
Corrig. Endtemperat.	18,943°	17,871°	17,862°	17,810°
Differenz	2,210°	2,271°	2,269°	2,252°
Siedepunkt d. Wassers	98,53°	98,53°	98,53°	98,53°
Wasserwerth	100,79	99,41	99,50	100,32

Mittel aus diesen vier Versuchen:

$$W = 100,007.$$

Zur Berechnung des Wasserwerthes wurde die spezifische Wärme des Silbers zu 0,0559 — nach Bunsen — angenommen. Eine probeweise Bestimmung der specifischen Wärme von chemisch reinem Kupfer ergab die Zahl 0,0783, ein Werth, welcher mit dem von Behn²⁶⁾ gefundenen zu 0,0796 recht gut übereinstimmt. Die Temperatur des siedenden Wassers wurde aus dem jeweiligen Barometerstande ermittelt.

Specifische Wärme des Vanadins.

	I.	II.	III.	IV.
Vanadin angewandt	19,5240 g	19,5240 g	19,5240 g	19,5240 g
Anfangstemperatur	14,210°	15,174°	14,933°	15,040°
Endtemperatur	16,181°	17,052°	16,680°	16,863°
Correctur	+ 0,073°	+ 0,148°	+ 0,120°	+ 0,138°
Corrigirte Differenz	2,136°	2,026°	1,867°	1,961°
Siedepunkt d. Wassers	98,5°	98,5°	98,5°	98,5°
Specifische Wärme	0,1262	0,1279	0,1185	0,1232

²⁶⁾ Börnstein und Landolt, Tabellen.

Aus diesen Resultaten berechnet sich ein Mittelwert von **0,1240**, der mit dem theoretischen, aus der Atomwärme 6,4 zu 0,1255 berechneten, recht gut übereinstimmt. Aus diesem Werthe berechnet sich die Atomwärme des Vanadins zu 6,324.

Specifische Wärme des Niobs.

	I.	II.	III.	IV.
Niob angewandt	14,8985 g	24,5760 g	24,2270 g	23,995 g
Anfangstemperatur	16,018°	15,639°	16,013°	16,682°
Endtemperatur	16,765°	17,021°	17,241°	17,875°
Correctur	+ 0,015°	—	+ 0,008°	+ 0,020°
Corrigirte Differenz	0,762°	1,382°	1,236°	1,213°
Siedepunkt d. Wassers	98,4°	98,2°	98,2°	98,2°
Specifische Wärme	0,0520	0,0609	0,0630	0,0612

Aus den recht gut übereinstimmenden Resultaten der letzten drei Versuche ergibt sich für die specifische Wärme des Niobs ein Mittelwerth von **0,0617**. Die Atomwärme des Niobs berechnet sich hieraus zu 5,8.

Specifische Wärme des Tantals.

Bei dem sehr hohen Atomgewichte des Tantals (182,8) war von vornherein zu erwarten, dass — die Gültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes vorausgesetzt — die specifische Wärme des Tantals eine sehr geringe, und zwar nur etwa 0,03 sein müsste. Aus diesem Grunde konnte bei Anwendung von nicht mehr als 4 g regulinischem Tantal (mit 0,5 pC. Eisen) eine Wassermenge von höchstens 25 g im Calorimeter verwendet werden, um eine Temperaturerhöhung von etwa $\frac{1}{2}^{\circ}$ zu erhalten. Die Versuche ergaben folgende Werthe (Seite 77).

Aus den drei Versuchen ergibt sich ein Mittelwerth von **0,03017**. Der hieraus berechnete Werth für die Atomwärme des Tantals beträgt 5,545.

Wenn man den Eisengehalt von 0,5 pC. berücksichtigt, so ist die specifische Wärme des Tantals, aus obigen Werthen

berechnet, **0,0346**, und daraus ergibt sich eine Atomwärme von 6,32. Werner von Bolton²⁷⁾ fand die spezifische Wärme des Tantals = 0,0365 und aus diesem Werthe die Atomwärme = 6,64.

	I.	II.	III.
Tantal angewandt	4,108 g	4,108 g	4,108 g
Anfangstemperatur	14,233°	14,243°	14,235°
Endtemperatur	14,715°	14,720°	14,710°
Correctur	+ 0,006°	+ 0,010°	+ 0,014°
Corrigirte Differenz	0,488°	0,487°	0,489°
Siedepunkt d. Wassers	98,5°	98,5°	98,5°
Specifische Wärme	0,0302	0,0301	0,0302

Die specifischen Wärmen von Vanadin, Niob und Tantal, sowie die daraus berechneten Atomvolumina seien hier nochmals übersichtlich zusammengestellt und mit denjenigen der Elemente der Phosphorgruppe in unten stehende Tabelle eingereiht. Es geht daraus hervor, dass die metallische Untergruppe: Va, Nb und Ta recht gut dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgt, während dies bei der Hauptgruppe: P, As, Sb, Bi, nur in unvollkommener Weise der Fall ist.

	Va	Nb	Ta	N (flüss.)	P (gelb)	P (roth)	As	Sb	Bi
Sp. Wärme	0,1240	0,0617	0,0346	0,43	0,189	0,1698	0,082	0,030	0,030
Atomwärm.	6,3	5,8	6,32	6	5,9	5,24	6,9	6,1	6,2

H. Mache²⁸⁾ fand die specifische Wärme des Vanadins zu 0,1153. Die daraus berechnete Atomwärme wäre 5,9.

²⁷⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie, **11**, Nr. 3, 48.

²⁸⁾ Wien, Ber. d. Ak. 1837, 590.

Chemische Eigenschaften.

1. Verhalten gegen Sauerstoff.

a) Vanadin.

Vanadin in compacten Stücken kann sogar vor dem Gebläse sehr stark erhitzt werden, ohne dass es verbrennt. Es bildet sich an der Oberfläche eine dünne Schicht geschmolzener Vanadinsäure, die das Metall vor weiterer Oxydation schützt. Wird Vanadin in pulverförmigem Zustande an der Luft oder im Sauerstoffstrome erhitzt, so tritt bald Oxydation ein unter Bildung einer braunen, geschmolzenen Masse. Ein momentanes Aufleuchten oder Verglühen tritt dabei nicht ein. Die Sauerstoffaufnahme findet nur sehr allmählich statt, und es gelingt selbst bei sehr langem Erhitzen auf höhere Temperatur und in reinem Sauerstoff nicht, das Vanadin vollständig in das Pentaoxyd überzuführen. Bei der Oxydation entsteht offenbar nicht allein Pentaoxyd, sondern es bilden sich auch niedrigere Oxyde, (V_2O_2 , V_2O_3 , V_2O_4). Die weitere Oxydation der letzteren zum Pentaoxyde wird theilweise verhindert infolge der leichten Schmelzbarkeit des Pentaoxydes, welches die niedrigeren Oxyde vor der Einwirkung des Sauerstoffes schützt. Selbst wenn man feinst gepulvertes Vanadin in sehr dünner Schicht im Schiffchen erhitzt, erhält man nie eine Gewichtszunahme, welche der Bildung von Vanadinpentaoxyd entspricht. Erhitzt man dabei das Vanadinpulver in einem Porzellanschiffchen, so wird die Glasur desselben ziemlich stark angegriffen und es bildet sich dabei eine schön citronen- bis orangegelbe Substanz, welche durch Kochen mit Säuren und andauerndes Glühen an der Luft nicht verändert wird. Die gleiche Substanz in einer etwas dunkleren Nüance bildet sich auch beim Schmelzen von Vanadinpentaoxyd in Porzellangefäßen. Es dürfte sich hier wohl um die Bildung eines Vanadinsilicides oder einer ähnlichen Substanz handeln.

Die Untersuchungen über diesen Körper sollen fortgesetzt werden.

Um die Bildung dieser gelben Substanz zu vermeiden, verwendeten wir ein Schiffchen aus elektrisch geschmolzener Magnesia, welche sich gegenüber Vanadin und seinen Oxyden vollkommen indifferent verhält. Nichtsdestoweniger konnte auch hierbei eine quantitative Verbrennung zu Vanadinpentaoxyd nicht erreicht werden. Um die Versuche nicht auf allzulange Zeit ausdehnen zu müssen, empfiehlt es sich, nur geringe Mengen Substanz zur Anwendung zu bringen.

Verbrennung im Porzellanschiffchen: Vanadin 0,1774 g.

- 1 Tag im Sauerstoff geglüht 0,0823 g Sauerstoffaufnahme,
- 2 Tage im Sauerstoff geglüht 0,0853 g Sauerstoffaufnahme,
- 3 Tage im Sauerstoff geglüht 0,0853 g Sauerstoffaufnahme.

Nach dem zweiten Tage war also die Sauerstoffaufnahme beendet. Es berechnet sich daraus die Bildung eines Oxydes, welches ziemlich genau der Formel V_2O_3 entspricht. ($V:O = 2,000:3,005$.) Dies ist jedoch nicht das Oxydationsproduct, welches der höchsten Sauerstoffaufnahme, die beim Erhitzen erreicht werden kann, entspräche, wie folgender Versuch beweist:

Vanadin	0,0366 g
Sauerstoffaufnahme nach 1 Tage	0,0050 g schwache Rothglut
Sauerstoffaufnahme nach 2 Tagen	0,0225 g gesteigerte Temperatur
Sauerstoffaufnahme nach 3 Tagen	0,0235 g helle Rothglut
Sauerstoffaufnahme nach 4 Tagen	0,0242 g helle Rothglut

Daraus berechnet sich ein Oxyd, welches etwas mehr Sauerstoff enthält als der Formel V_2O_4 entspricht.

Auch bei diesem Versuche, welcher natürlich im Verbrennungsofen ausgeführt wurde, war die Bildung des gelben Silicides in starkem Maasse aufgetreten.

Dieser Versuch beweist, dass die Oxydation des Vanadins erst bei Rothglut eine lebhaftete ist und dass die Sauerstoffaufnahme scheinbar eine Function der Temperatur ist, in der

Weise, dass bei steigender Temperatur grössere Mengen von Sauerstoff aufgenommen werden.

Versuch im Magnesiaschiffchen:

Vanadin	0,1118 g
1 Tag Sauerstoffaufnahme	0,0704 g
2 Tage Sauerstoffaufnahme	0,0736 g
3 Tage	constant.

Das Erhitzen wurde gleich mit der höchstmöglichen Temperatur begonnen. Auch in diesem Falle ist, wie man sieht, nur ein Oxyd gebildet worden, welches nur etwas mehr Sauerstoff enthält, als der Formel V_2O_4 entspricht. Das gebildete Oxyd ist indessen nicht das Vanadintetraoxyd, wie man sich durch einige qualitative Prüfungen, welche die Anwesenheit von Vanadinpentaoxyd ergaben, leicht überzeugen kann. Mehrere Versuche ergaben, dass die Vanadinsäure innerhalb der Temperaturen, welche im Verbrennungsofen angewendet wurden, vollkommen beständig ist und keine Neigung zeigt, in niedere Oxyde überzugehen. Nach dem Ergebniss der obigen Versuche ist es wohl nicht gut möglich, die Analyse des Vanadinmetalles im Sauerstoffstrome durch Bestimmung der Gewichtszunahme auszuführen.

Setterberg²⁹⁾ hat seinerzeit diesen Weg beschritten und dabei trotzdem constatiren können, dass sein pulverförmiges Metall einen Gehalt von 99 pC. Vanadin habe.

b) Niob.

Das metallische Niob verbrennt im Sauerstoffstrome schon bei mässiger Rothglut unter intensivem Aufglühen zu einem schwach gelb gefärbten, lockeren Pulver. Da das bei der Oxydation gebildete Oxyd unschmelzbar ist, so findet die Sauerstoffaufnahme in kürzerer Zeit statt, als dies beim Vanadin der Fall ist. Man könnte vermuten, dass die Bestimmung der

²⁹⁾ Oefv. Ak. Std 1852, 1013.

Sauerstoffaufnahme durch einfaches Glühen des pulverförmigen Niobs im Porzellantiegel vorgenommen werden könnte. Es wurde indessen dabei nur eine Sauerstoffaufnahme erzielt, die einem Verhältniss von 2 Atomen Niob zu 3,9 Atomen Sauerstoff entspricht, weshalb wieder darauf zurückgegriffen wurde, das Niob in einem Porzellanschiffchen in reinem Sauerstoff zu glühen. Da das Verbrennungsproduct die Porzellanglasur nicht angreift, so konnte von der Verwendung von Magnesiaschiffchen abgesehen werden. Bei diesem Versuche stellte sich heraus, dass die Sauerstoffaufnahme wesentlich mehr von der Feinheit des Metallpulvers, als von der Höhe der angewandten Temperatur abhängig ist.

Es ergaben sich bei mehreren Versuchsreihen, die einige Wochen lang durchgeführt wurden, folgende Werthe.

	I.	II.	III.	IV.
Angewandtes Niob g	0,0697	0,1350	0,0418	0,1285
Sauerstoffaufnahme g	0,0278	0,0550	0,0175	0,0543
Niob : Sauerstoff	2:4,70	2:4,78	2:4,93	2:4,97

Die Temperatur war bei den Versuchen III und IV etwas höher als bei I und II. Es findet also bei genügend hoher Temperatur eine Sauerstoffaufnahme statt, welche fast der theoretischen entspricht. Der geringe Fehlbetrag konnte entweder auf die Bindung von Stickstoff³⁰⁾ oder aber auf blosse Versuchsfehler zurückzuführen sein. Das letztere ist das Wahrscheinlichere, weil es nicht möglich war, in dem Verbrennungsproducte auch nur Spuren von Stickstoff nachzuweisen.

c) Tantal.

Tantal verhält sich gegen Sauerstoff ganz ähnlich wie Niob. Es verbrennt ebenfalls schon bei ziemlich niedriger Temperatur. Bei der Verbrennung entsteht Tantalpentaoxyd,

³⁰⁾ Diese Annalen **337**, 385.

welches, wenn vollständig eisenfrei, nahezu rein weiss ist. Enthält dasselbe auch nur geringe Spuren von Eisen, so ist es mehr oder weniger braun gefärbt; doch gelingt es leicht, durch Reduction im Wasserstoffstrome und nachheriges Auskochen mit Salzsäure das Eisen zu entfernen. Die zurückbleibende Tantalsäure besitzt dann eine weisse Farbe.

Die Oxydation geht bei Anwesenheit hinreichender Mengen Sauerstoff fast momentan von statten, besonders dann, wenn das Tantal in fein pulverisirtem Zustande vorliegt und rasch auf Rothglut erhitzt wird. Das Tantal glüht dabei intensiv auf. Die Sauerstoffaufnahme findet jedoch auch schon bei niedrigerer Temperatur statt, ohne dass dabei ein Aufglühen eintritt, und zwar bei beginnender Rothglut; es gelingt dabei aber nicht, das Tantal vollständig zu oxydiren.

Angewandtes Tantal	0,3194 g	0,1162 g
Sauerstoff aufgenommen	0,0732 g	0,0260 g
Tantal : Sauerstoff	2 : 5,24	2 : 5,12

Diese etwas zu hohen Verhältnisszahlen sind zum Theil auf den Gehalt an Eisen zurückzuführen. Reducirt man das Oxydationsproduct mit Wasserstoff, löst das Eisen durch Kochen mit Salzsäure und bestimmt dann die Sauerstoffaufnahme durch Wägen, so reducirt sich diese auf 4,95.

Das zu diesem Versuche verwendete Tantal war mit einem etwas eisenhaltigen Mischmetall hergestellt worden, womit sich also der Gehalt an Eisen erklärt.

2. Bestimmung der Verbrennungswärmen.

Die Bildungswärme der Pentaoxyde aus den entsprechenden Metallen ist eine positive. Dieselbe wurde durch zahlreiche Versuche ermittelt, und zwar in der Weise, dass man die feingepulverten Metalle in Chamotteschälchen brachte und dann ganz analog verfuhr, wie bei der Brennwerthbestimmung des Mischmetalles. Die Metalle verbrennen mit grosser Heftigkeit und der Reactionsverlauf ist derartig rasch, dass die Wärme-

concentration immer ausreichte, um den Boden des Chamotteschälchens durchzuschmelzen, so dass die geschmolzenen Penta-oxyde auf den Boden der Bombe herabtropften. Man schützt diesen in Folge dessen durch eine dünne Schicht des entsprechenden Oxydes. Die Wände der Bombe waren meist mit einem starken Anflug von Pentaoxyd bedeckt. Das Vanadin verbrannte zu brauner, geschmolzener Vanadinsäure, Niob gab rein weisse Niobsäure, während die entstandene Tantalsäure infolge des geringen Eisengehaltes einen Stich ins Gelbe zeigte.

Die bei den Versuchen ermittelten Zahlenwerthe sind aus folgenden Tabellen zu entnehmen.

Verbrennungswärme des Vanadins.

	I.	II.	III.	IV.
Vanadinmetall	1,4500 g	1,0000 g	0,9539 g	1,7424 g
Anfangstemperatur	14,119°	14,359°	14,292°	15,340°
Corrig. Endtemperat.	15,768°	15,490°	15,389°	17,390°
Temperaturdifferenz	1,649°	1,131°	1,097°	1,950°
Wasserw. d. Cal. Wass.	2300 g	2300 g	2300 g	2300 g
Wasserw. d. Calorimet.	421,4 g	421,4 g	421,4 g	421,4 g
Gesammt. Wasserwert	2721,4 g	2721,4 g	2721,4 g	2721,4 g
Wärmeentwicklung	4487,59 cal	3077,9 cal	2985,3 cal	5306,7 cal
Wärme a. d. Eisendr.	40,0 cal	27 cal	40 cal	40 cal
Wärme aus Vanadin	4447,59 cal	3050,9 cal	2945,3 cal	5266,7 cal
Verbr. Wärmed. Vanad.	3067,3 cal	3050,9 cal	3087,8 cal	3022,7 cal

Mittelwert: 3057,2 cal.

Verbrennungswärme pro 1 Aequivalent: 31,303 Cal.

Verbrennungswärme des Niobs.

	I.	II.	III.
Niobmetall	1,8858 g	1,4915 g	2,0780 g
Anfangstemperatur	14,278°	14,285°	14,260°
Corrig. Endtemperat.	15,978°	15,560°	16,044°
Temperaturdifferenz	1,700°	1,275°	1,784°
Wasserw. d. Cal. Wass.	2300 g	2300 g	2300 g

	I.	II.	III.
Wasserw. d. Calorimet.	421,4 g	421,4 g	421,4 g
Gesammt. Wasserwert	2721,4 g	2721,4 g	2721,4 g
Wärmeentwicklung	4626,38 cal	3469,8 cal	4854,9 cal
Wärme a. d. Eisendr.	40 cal	30 cal	30 cal
Wärme aus Niob	4586,38 cal	3439,8 cal	4824,9 cal
Verbr. Wärme d. Niobs	2421,4 cal	2306,3 cal	2322,0 cal

Mittel aus den drei Versuchen: **2350,0** cal, pro Aequivalent: 44,133 Cal.

Verbrennungswärme des Tantals.

	I.	II.	III.
Tantalmetall	3,6880 g	3,1480 g	3,9100 g
Anfangstemperatur	15,687°	14,614°	15,748°
Corrig. Endtemperat.	16,775°	15,652°	16,956°
Temperaturdifferenz	1,088°	1,038°	1,208°
Wasserw. d. Cal. Wass.	2300 g	2300 g	2300 g
Wasserw. d. Calorimet.	421,4 g	421,4 g	421,4 g
Gesammt. Wasserwert	2721,4 g	2721,4 g	2721,4 g
Wärmeentwicklung	2960,9 cal	2824,8 cal	3287,5 cal
Wärme a. d. Eisendr.	25 cal	40 cal	30 cal
Wärme aus Tantal	2935,9 cal	2784,8 cal	3257,5 cal
Verbr. Wärme d. Tant.	796,0 cal	884,6 cal	833,1 cal

Mittelwerth: **837,9** cal.

Verbrennungswärme pro 1 Aequivalent: 30,80 Cal.

Die Verbrennungswärme des Niobs ist also die höchste der drei Metalle, und es muss einigermassen auffallen, dass die Bildungswärme des Niobpentaoxydes in der Gruppe ein Maximum darstellt, während die übrigen Eigenschaften, besonders die physikalischen, functionale Aenderungen darstellen. Es scheint aber, dass in Bezug auf die Verbrennungswärme derartige Gesichtspunkte nicht massgebend sind, und zwar deshalb, weil bei mehreren Gruppen des periodischen Systems ein ganz ähnliches Ansteigen der Bildungswärmen gegen die Mitte der Periode zu vorhanden ist. Es folgt dies aus folgenden kleinen Tabellen.

Bildungswärmen der Pentaoxyde der Stickstoffgruppe.

N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5
33,3 cal	365,2 cal	219,0 cal	circa 220 cal

Diese Erscheinung ist auf die mittleren Gruppen des periodischen Systems beschränkt. Bei den Gruppen, die sich am Anfang und am Ende des Systems befinden, also bei den Gruppen, in welchen sich nur ausgesprochene Metalle oder Nichtmetalle befinden, ist eine mit dem Atomgewicht fortschreitende Bildungswärme vorhanden, z. B.:

Bildungswärme der Alkalioxyde.

Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O
141,2 cal	109,5 cal	98,2 cal	95,5 cal

3. Verhalten gegen Wasserstoff.

Das Verhalten von Vanadin, Niob und Tantal gegen Wasserstoff wurde in der Weise untersucht, dass man die feingepulverten Metalle im Verbrennungsofen in Porzellanschiffchen erhitzte, wobei das Rohr von einem stetigen Strome reinen Wasserstoffs durchstrichen wurde. Der Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure erzeugt und durch vorgelegte Flaschen mit Schwefelsäure, saurem Permanganat, Kupfersulfat, Pyrogallol, zwei weitere Flaschen mit Schwefelsäure und eine Röhre mit Natronkalk gereinigt.

Die gasanalytische Untersuchung desselben liess keinerlei Verunreinigungen erkennen. Die drei Metalle reagiren nur verhältnismässig schwach mit Wasserstoff. Eine Flammerscheinung tritt hierbei nicht auf. Die Wasserstoffverbindungen sind schwarze, lockere Pulver, welche an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur absolut beständig sind und die auch mit kochendem Wasser nicht reagiren. Kochende Salzsäure wirkt ebenfalls nicht ein; beim Abrauchen mit concentrirter Schwefel-

säure dagegen werden sie oxydirt. (Kochende) Salpetersäure löst Vanadinhydrid sehr stürmisch auf, wirkt jedoch auf die Hydride von Niob und Tantal scheinbar nicht ein.

Vanadinwasserstoff.

	I.	II.	III.
Vanadium angew.	0,3916 g	0,1486 g	0,0770 g
Gewichtszunahme in g			
10 Stunden	0,0300 = 7,7 pC.	0,0252 = 17,0 pC.	0,0109 = 14,2 pC.
15 Stunden	0,0392 = 10,0 pC.	constant	0,0119 = 15,4 pC.
20 Stunden	0,0544 = 13,89 pC. constant	— —	0,0122 = 15,84 pC. constant

Bei Versuch II war die Temperatur eine höhere als bei I und III.

Das Aequivalentverhältniss von Vanadin zu Wasserstoff berechnet sich aus diesen Versuchen folgendermassen:

$$\begin{aligned} \text{V : H} \quad \text{I. } & 1 : 7,04, \\ & \text{II. } 1 : 8,11, \\ & \text{III. } 1 : 8,95. \end{aligned}$$

Wie man sieht, geht die Wasserstoffaufnahme nur äusserst langsam vor sich, und es dürfte daher bei Anwendung der grössten Vorsicht kaum möglich sein, den Sauerstoff vollständig anzuschliessen.

Bei der langen Versuchsdauer (bis 25 Stunden) mischt sich dem Wasserstoff in Folge Diffusion und kleinerer Undichtigkeiten sicherlich so viel Sauerstoff bei, dass Oxydation nicht zu vermeiden ist. Die bei den obigen Versuchen constatirten Gewichtszunahmen dürften jedenfalls zu hoch liegen. Einigermassen sichere Zahlen könnte man nur dadurch erreichen, dass man den Wasserstoff im Hydrid nicht aus der Gewichtszunahme ermittelt, sondern ihn durch Oxydation im Sauerstoffstrome zu Wasser verbrennt und dieses im Chlorcalciumrohre zur Wägung bringt. Dahin abzielende Versuche waren in-

dessen mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Es zeigte sich sofort, dass die Oxydation im Sauerstoffstrome so heftig vor sich geht, dass an eine quantitative Verbrennung des Wasserstoffs nicht zu denken ist. Um diesem Uebelstande abzuhelpen, wurde nun möglichst vorsichtig erhitzt, doch zeigte sich, dass der Wasserstoff zum grössten Theile schon flüchtig geht, so lange die Temperatur, die zur Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nothwendig ist, noch nicht erreicht ist. Der freie Wasserstoff geht also durch das System hindurch, ohne gebunden zu werden. Es erwies sich also als nothwendig, den Wasserstoff noch vor dem Eintritt in die Chlorcalciumröhre zu verbrennen. Versuche, dieses Ziel durch Ueberleiten des Gasgemenges über erhitzten Platinschwamm zu erreichen, scheiterten daran, dass die Zersetzung des Hydrides zu plötzlich erfolgt, wobei einestheils ein explosives Gasgemenge entsteht, während zum anderen Theile Wasserstoff nicht genügende Mengen Sauerstoff vorfindet und dann unverbrannt durch die Chlorcalciumröhre geht. Nichtsdestoweniger gelang es bei einem Versuche, durch sehr vorsichtiges Erhitzen 65 pC. der vorher constatirten Gewichtszunahme des Vanadins in Form von Wasser zur Absorption zu bringen. Obgleich es wenig wahrscheinlich ist, dass bei diesem Versuche sämmtlicher entwickelte Wasserstoff vollkommen verbrannt, bezw. das Wasser vollständig absorhirt wurde, so zeigt er doch immerhin, dass von der Gewichtszunahme des Vanadins im Wasserstoffstrome mindestens $\frac{2}{3}$ aus Wasserstoff bestehen. Allein durch diese Beobachtung wird die von Roscoe³¹⁾ aufgestellte Behauptung, der Vanadinwasserstoff enthalte nur 1,05 pC. Wasserstoff, widerlegt; denn das hier in Rede stehende Product enthielt nach obigem Befunde mindestens 10 pC. Wasserstoff. Roscoe³¹⁾ giebt ferner an, dass das Vanadinhydrid an der Luft selbstentzündlich sei. Wir können dies nicht bestätigen. — Um für die

³¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 70.

genaueren Untersuchungen dieses Verhaltens, Vandinwasserstoff zu erhalten, der möglichst frei von Oxydationsproducten des Vanadins ist, wurde die Erhitzung des Vanadins im Wasserstoffstrome bei einer höheren Temperatur als bisher ausgeführt. Es konnte erwartet werden, dass bei Temperaturen bis zu 1300° die Wasserstoffaufnahme sich rascher vollziehe als im gewöhnlichen Verbrennungssofen bei etwa 800° und dass in Folge des kürzeren Zeitaufwandes auch die Oxydation so zurückgedrängt werden könnte, dass sie sich wenig geltend machte. Man musste alsdann im Porzellanrohre arbeiten und die Erhitzung in einem elektrischen Widerstandsofen vornehmen. Zunächst wurde bei 1000° gearbeitet. Dabei zeigte sich leider, dass die verwendeten Porzellanschiffchen (Platinschiffchen konnten nicht in Betracht kommen) sehr stark angegriffen wurden und dass sie mit dem Porzellanrohre theilweise verschmolzen. Zwischenlegen von Platinblechen verbesserte die Sache nicht wesentlich. Man musste also zu schwerst schmelzbaren Berliner Porzellanröhren und -Schiffchen greifen. Diese haben sich auch im weiteren Verlaufe bis zu Temperaturen von 1300° vorzüglich bewährt. Die Porzellanröhre, in welcher sich die Schiffchen befanden, wurde in den Widerstandsofen eingefügt und mit Asbestschnur eingedichtet. Die Enden des Rohres müssen dabei mindestens 30 cm beiderseits über den Ofen herausragen, um ein Anschmelzen oder eine Verbrennung der Stopfen in Folge Strahlung zu verhindern. Zur Herstellung des Wasserstoffes wurde in diesem Falle ein besonders grosser Apparat verwendet, dessen einmalige Füllung länger als eine Woche ununterbrochen zu arbeiten gestattete. Der Druck betrug reichlich einen Meter Flüssigkeitssäule. Die Regulirung des Wasserstoffstromes geschah lediglich durch einen Quetschhahn am Ende des ganzen Apparates, also hinter den angeschalteten Sicherheitsflaschen. Damit war natürlich erreicht, dass geringe Undichtigkeiten des Apparates einen Wasserstoffverlust zur Folge hatten, einem Eintreten von Luft somit vorgebeugt war. Zu allem Ueber-

flusse schaltete man nach sämtlichen oben erwähnten Reinigungsapparaten noch eine Verbrennungsröhre mit Eisen und Kupferspähnen vor, um jede Spur von Sauerstoff aus dem Wasserstoff zu entfernen, bezw. als Wasser zu binden.

Die bei diesem Versuche ermittelten Zahlenwerthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

$$\begin{array}{r} \text{Schiffchen} \quad \quad \quad 5,9351 \text{ g} \\ \text{Schiffchen} + \text{Vanadin} \quad 6,1823 \text{ g} \\ \hline \text{Vanadin} \quad 0,2472 \text{ g.} \end{array}$$

Zeit in Stunden	Temperatur	Gewicht	Gewichtszunahme in pC. des angew. Metalls
11	1000°	6,1974 g	6,1 pC.
12	1000°	6,2060 g	9,5 pC.
12	1000°	6,2124 g	12,2 pC.
7	1000°	6,2176 g	14,2 pC.
6	1200°	6,2180 g	14,4 pC.
6	1200°	6,2186 g	14,7 pC.
6	1200°	6,2210 g	15,5 pC.
4	1300°	6,2219 g	16,0 pC.
4	1300°	6,2221 g	16,1 pC.
Sa. 68 Stunden			

$$\begin{array}{r} \text{Gewichtszunahme:} \quad 6,2221 \text{ g} \\ \quad \quad \quad - \quad 6,1823 \text{ g} \\ \hline \quad \quad \quad 0,0398 \text{ g} = 16,10 \text{ pC. des angew. Metalls.} \end{array}$$

Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes wurde in der Weise vorgenommen, dass man die Substanz in einem Verbrennungsröhre mit Sauerstoff erhitzte, das erhaltene Gasgemenge über Kupferoxyd und wenig Platinquarz und dann durch ein Chlorcalciumrohr schickte. Hinter diesem befand sich eine Capillare mit einer etwa 10 cm langen Schicht von Palladiumasbest, ein weiteres Chlorcalciumrohr, ein Kölbchen mit concentrirter Schwefelsäure und schliesslich ein Chlorcalciumschutzrohr.

Zur Bestimmung wurde das nach obigem Versuche bei 1300° erhaltene Hydrid verwendet.

Dieselbe ergab folgenden Werth:

	Gewichtszunahme:
1. Chlorcalciumrohr	0,3135 g
2. Chlorcalciumrohr	0,0343 g
Schwefelsäurekölbchen	0,0007 g
Wasser	0,3485 g

Daraus berechnen sich 0,0387 g Wasserstoff.

Es wurde sonach eine etwas geringere Menge Wasserstoff gefunden, als die Gewichtszunahme ergeben hatte. Die Uebereinstimmung der beiden Werthe muss nichtsdestoweniger als eine befriedigende angesehen werden, wenn man bedenkt, wie ausserordentlich lange (68 Stunden) die Erhitzung vorgenommen werden musste, um eine Constanz zu erreichen, und die Wasserstoffbestimmung im Verbrennungsrohre nicht allzu genau ausfallen kann.

Die ziemlich gute Uebereinstimmung der Wasserstoffaufnahme bei diesem Versuche mit denen im gewöhnlichen Verbrennungsofen gestattet wohl den Rückschluss, dass auch dort die Gewichtszunahme der Hauptsache nach auf der Aufnahme von Wasserstoff beruhe.

Die Darstellung des Niobwasserstoffs geschah nach derselben Methode, wie die des Vanadinwasserstoffs, und ebenfalls des Tantalwasserstoffs.

Niobwasserstoff.

	I.	II.	III.	IV.
Niob angewandt	0,2129 g	0,5591 g	0,3667 g	0,2692 g
Wasserstoffaufnahme 5 ^h	0,0147 g	—	—	—
Wasserstoffaufnahme 10 ^h	0,0154 g	0,0279 g	0,0272 g	0,0208 g
Wasserstoffaufnahme 15 ^h	constant	0,0422 g	0,0283 g	constant
Wasserstoffaufnahme 20 ^h	—	constant	constant	—

Im Falle des Niobwasserstoffs wurde auf eine quantitative Bestimmung des Wasserstoffs verzichtet, weil die beim Vanadin und beim Tantal ausgeführten Verbrennungen des Wasser-

stoffs eine genügende Uebereinstimmung mit den im Verbrennungsrohre constatirten Gewichtsaufnahmen ergeben hatten.

Tantalwasserstoff.

Das Tantal nimmt, im Wasserstoffstrome erhitzt, denselben noch träger auf als Vanadin und Niob. Das gebildete Product ist ein sammtschwarzes Pulver, welches in seinen Eigenschaften mit dem Niobwasserstoff übereinstimmt.

Schiffchen + Tantal 5,0482 g
 Schiffchen 4,6308 g
 Tantal 0,4174 g.

Zeit in Stunden	Temperatur	Gewicht	Gewichtszunahme in pC. des angew. Metalls
2	1000°	5,0525 g	1,0 pC.
2	1000°	5,0544 g	1,5 pC.
12	1000°	5,0572 g	2,1 pC.
7	1000°	5,0634 g	—
6	1200°	5,0666 g	—
6	1200°	5,0702 g	—
6	1200°	5,0748 g	—
4	1300°	5,0768 g	—
4	1300°	5,0770 g	—
Sa. 49			
		Gewichtszunahme:	5,0770 g
			— 5,0482 g
			0,0288 g.

Daraus berechnet sich ein Aequivalentverhältnis von Tantal : Wasserstoff = 1 : 12,5. Die Verbrennung des vom Tantal aufgenommenen Wasserstoffes lieferte bei der Analyse, welche genau wie die des Vanadinhydrides vorgenommen wurde, folgenden Werth:

Tantalhydrid: 0,4464.

Gewichtszunahme:

1. Chlorcalciumrohr 0,2009 g
 2. Chlorcalciumrohr 0,0094 g
 Schwefelsäurekölbcchen 0,0004 g
 Wasser gefunden 0,2512 g.

Daraus Wasserstoff: 0,0279 g, gegenüber einer Gewichtszunahme von 0,0288 g des Tantals im Wasserstoff. Der sehr hohe Wasserstoffgehalt des Tantalwasserstoffs lässt darauf schliessen, dass wir es hier nicht mit einer Verbindung zu thun haben, sondern dass das Tantal im Stande ist, Wasserstoff auf seiner Oberfläche zu verdichten oder den Wasserstoff auflöst. Damit erklärt sich auch die Leichtigkeit der Abgabe von freiem Wasserstoff beim Erwärmen. Wahrscheinlich dürfte es sich um Tantalwasserstoff handeln, welcher auf seiner Oberfläche Wasserstoff zu occludiren vermag³²⁾.

4. Verhalten gegen Stickstoff.

Vanadin, Niob und Tantal reagiren mit Stickstoff bei Rothglut unter Bildung von sammtschwarzen, pulverförmigen Körpern. Die Reaction ist eine sehr träge und es dauert ausserordentlich lange, bis eine Gewichtsconstanz beim Glühen des Metalls im Stickstoffströme eingetreten ist. Bei Anwendung von ungefähr 100 mg Metall muss man 20—25 Stunden erhitzen. Der zu diesen Versuchen angewandte Stickstoff wurde aus Natriumnitrit und Ammoniumchlorid hergestellt, mit saurem Ferrosulfat und mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen und getrocknet und dann zur vollständigen Entfernung von Sauerstoff und Stickstoffoxyden über glühenden Eisendraht und glühende Kupferspiralen geleitet. Eine am Ende des Systems entnommene Probe ergab Abwesenheit von Sauerstoff und Stickoxyden.

Es ist dieses complicirte Verfahren nöthig, wenn man einigermaßen brauchbare Werthe erhalten will.

Die Versuche wurden in gleicher Weise ausgeführt, wie dies bei den Wasserstoffverbindungen der Fall war.

Die Stickstoffaufnahme beginnt bei den drei Metallen schon bei dunkler Rothglut, ist aber hier noch sehr gering.

³²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 48.

Bei starker Rothglut erfolgt die Aufnahme ungleich kräftiger, ist aber immerhin noch eine recht langsame. Ein Aufglühen konnte hierbei niemals beobachtet werden. Die auf diese Weise erhaltenen Nitride verändern sich beim Liegen an der Luft nicht.

Wasser und Salzsäure wirken selbst beim Kochen in keiner Weise ein. Salpetersäure löst Vanadinnitrid schon in der Kälte sehr leicht, während Niob- und Tantalnitrid nicht angegriffen werden. Concentrirte Schwefelsäure löst Vanadinnitrid langsam auf, die Nitride von Niob und Tantal verhalten sich jedoch wieder indifferent.

Es scheint demnach, dass diese Stickstoffverbindungen nur von denjenigen Säuren angegriffen werden, die auch im Stande sind, das entsprechende Metall selbst zu lösen.

Auch gegen Alkalien sind sie merkwürdig beständig:

Beim Kochen mit Kalilauge werden sie nicht angegriffen, man muss sie vielmehr mit Aetzkali schmelzen, wenn man eine Zersetzung herbeiführen will. Hierbei wird Ammoniak frei. Beim Erhitzen an der Luft werden Niob- und Tantalnitrid unter Aufglühen oxydirt, während das Vanadinnitrid hierbei nicht aufglüht. Bei der Oxydation bilden sich stets die entsprechenden Pentaoxyde.

Vanadinnitrid.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Vanadin angewandt	0,0428 g	0,2500 g	0,0760 g	0,1838 g	0,1844 g
Stickstoffaufn. n. 5 ^h	0,0020 g	0,0193 g	—	—	—
Stickstoffaufn. n. 10 ^h	0,0044 g	0,0224 g	0,0076 g	0,0220 g	0,0228 g
Stickstoffaufn. n. 15 ^h	0,0060 g	0,0320 g	0,0096 g	0,0225 g	0,0240 g
Stickstoffaufn. n. 20 ^h	0,0060 g	0,0340 g	0,0104 g	0,0248 g	0,0250 g
Stickstoffaufn. n. 25 ^h	—	0,0340 g	0,0104 g	0,0250 g	0,0254 g
Stickstoffaufn. n. 30 ^h	—	—	—	0,0250 g	0,0254 g
V : N	2 : 1,22	2 : 0,99	2 : 1,02	2 : 0,998	2 : 1,004

Mittel der fünf Versuche: V : N = 2 : 1,05.

Daraus ergibt sich mit ziemlicher Genauigkeit für das Vanadinnitrid die Formel V_2N . Diese Verbindung ist bisher noch nicht bekannt gewesen. Roscoe³³⁾ stellte seiner Zeit die beiden Nitride von der Formel VN und VN_2 dar, indem er Ammoniak über Vanadyltrichlorid leitete, das erhaltene Vanadinoxchlorid so lange erhitzte, bis aller Salmiak entfernt war und dann bei Weissglut Ammoniak darüber leitete. Da keine näheren Angaben über die Art der Ausführung einer Analyse vorliegen, so ist die Existenz dieser Verbindungen nicht sicher festgestellt, wenn nicht gar zweifelhaft.

Niobnitrid.

	I.	II.
Niob angewandt	0,0650 g	0,2668 g
Stickstoffaufnahme nach 5 ^h	0,0036 g	0,0098 g
Stickstoffaufnahme nach 10 ^h	0,0098 g	0,0132 g
Stickstoffaufnahme nach 15 ^h	0,0122 g	0,0226 g
Stickstoffaufnahme nach 20 ^h	0,0150 g	0,0268 g
Stickstoffaufnahme nach 25 ^h	0,0172 g	0,0684 g
Stickstoffaufnahme nach 30 ^h	0,0172 g	0,0684 g
Nb : N	3 : 5,32	3 : 5,01

Mittel der zwei Versuche $Nb:N = 3:5,16$. Roscoe³⁴⁾ hatte Niobnitrid auf analoge Weise wie das Vanadinnitrid dargestellt und giebt dafür die Formel $Nb:N$ an.

Tantalnitrid.

Tantal angewandt	0,2110 g
Stickstoffaufnahme nach 10 ^h	0,0138 g
15 ^h	0,0296 g

$$Ta:N = 1:2,25.$$

Diese mit den Angaben früherer Autoren (siehe oben) ziemlich schlecht übereinstimmenden Resultate führten uns auf

³³⁾ Berl. Akad. Ber. 1859, 12.

³⁴⁾ Berl. Akad. Ber. 1859, 12.

die Idee, dass in Folge des langen Verweilens im Stickstoffstrome, durch Anwesenheit selbst geringer Mengen von Sauerstoff, Oxydbildung nebenher stattgefunden hatte; bei dem tagelangen Glühen im Verbrennungsrohre war es immerhin möglich, dass durch Diffusion an den Verbindungsstellen der Waschapparate u. s. w., oder durch Sparen von Sauerstoff, welcher vielleicht aus dem Stickstoff nicht vollständig entfernt werden konnte, eine so grosse Oxydation stattgefunden hatte, dass sie ins Gewicht fallen konnte. Es war daher nöthig, den Stickstoff des Nitrides quantitativ zu bestimmen, um sich zu überzeugen, ob diese Bestimmung identisch war mit der Gewichtszunahme des Metalles beim Glühen im Stickstoffstrome. Konnte eine Gleichheit dieser beiden Werthe constatirt werden, so durfte man annehmen, dass bei den anderen Versuchen, die unter genau den gleichen Umständen ausgeführt worden waren, die Gewichtszunahme ebenfalls lediglich auf die Aufnahme von Stickstoff zurückzuführen sein müsste. Zu diesem Zwecke wurde wiederum Niob- und auch Tantalnitrid frisch dargestellt und der Stickstoffgehalt des ersteren quantitativ ermittelt. Die Nitride wurden in der Weise gewonnen, dass man die bereits oben beschriebene Apparatur im Grossen und Ganzen beibehielt, an Stelle des Verbrennungsofens und des Glasrohres aber einen Platinfolienofen von Heräus verwendete, in welchem sich eine innen glasierte Porzellanröhre befand, die die Metalle in einem Schiffchen aufzunehmen hatte. Um ein Anschmelzen der Schiffchen zu verhindern, wurden dieselben mit starkem Platindraht umwickelt. Die Verwendung des Porzellanrohres gewährte einestheils den Vortheil der Anwendung höherer Temperaturen, anderentheils konnte in dem Rohre ein kleiner Ueberdruck aufrecht erhalten werden, dadurch dass man die Regulirung des Stickstoffstromes am Schlusse des Systems durch einen Quetschhahn bewirkte. Damit war die Möglichkeit des Hereindiffundirens von Luft wohl ausgeschlossen; ausserdem wurden wie schon bei früheren Versuchen hinter dem Rohre

noch zwei mit Stickstoff gefüllte Flaschen angeschaltet. Die Temperatur wurde mit Hülfe eines Thermoelementes von Le Chatelier ermittelt.

Bei Temperaturen von über 1200° war leider nach längerer Zeit ein Anschmelzen des Platindrahtes an das Schiffchen sowie an die Glasur des Rohres eingetreten und der Versuch somit misslungen. Immerhin war innerhalb der ersten Zeit, nach welcher eine Wägung ausgeführt werden konnte, die Einrichtung noch annähernd intact und man erhielt folgenden Werth:

Temperatur: 1300°; Niob angewandt: 0,2523 g;

Stickstoff aufgenommen 0,0325 g = 12,9 pC.

Die Stickstoffaufnahme erfolgt also, wie man hieraus ersehen kann, bei einer Temperatur von 1300° in geringerer Menge als bei Rothglut; es müsste denn sein, dass die Bildung des Niobnitrides lediglich von der Einwirkungsdauer des Stickstoffes, nicht aber von der Temperatur abhängt.

Da momentan Porzellanrohre und Schiffchen, welche Temperaturen von 1200—1300° dauernd aushielten, nicht vorhanden waren, so wurde der nächste Versuch bei 1000° ausgeführt und es ergaben sich folgende Zahlen:

„Niob“ im Widerstandsofen bei 1000°. Niob angewandt: 0,2900 g.

Zeit	Gewicht des Nitrides	Gewicht des Stickstoffes	Stickst. in pC.
7 Stunden	0,3296 g	0,0396 g	13,6
15 Stunden	0,3406 g	0,0506 g	17,4
23 Stunden	0,3476 g	0,0576 g	19,6
31 Stunden	0,3504 g	0,0604 g	20,8

„Tantal“ im Widerstandsofen bei 1000°. Tantal angewandt: 0,3390.

Zeit	Gewicht des Nitrides	Gewicht des Stickstoffes	Stickst. in pC.
7 Stunden	0,3850 g	0,0460 g	13,6
15 Stunden	0,3906 g	0,0516 g	15,2
23 Stunden	0,3916 g	0,0526 g	15,5
31 Stunden	0,3976 g	0,0586 g	17,3

Auch dieser Versuch enthält wiederum eine Bestätigung der obigen Behauptung und es scheint demnach die Bildung eines Nitrides mit höchstem Stickstoffgehalt bei heller Rothglut am besten vor sich zu gehen.

Zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde das im Widerstandsofen erhaltene Niobnitrid, das also eine Gewichtszunahme von 20,8 pC. aufwies, verwendet. Die einfachste Methode, diesen Zweck zu erreichen, hätte darin bestanden, das Nitrid mit Aetzkali zu schmelzen und das entwickelte Ammoniak zu titriren. Diese Methode setzt aber voraus, dass die Zersetzung lediglich unter Bildung von Ammoniak, nicht aber von Stickstoff erfolgt, was ja an sich nicht von der Hand zu weisen ist. Ferner gestaltete sich die Ausführung so schwierig, dass bald die Versuche aufgegeben werden mussten. Die Zersetzungstemperatur des Nitrides liegt nämlich erst bei Beginn der Rothglut; unter diesen Umständen aber schmelzen Porzellan- und Glasgefässe in sehr kurzer Zeit durch. Weitere Versuche, das Nitrid mit Bleichromat zu oxydiren, schlugen gänzlich fehl, trotz der Anwendung sehr hoher Temperaturen. Man erhielt selbst bei zwei- bis dreistündigem Glühen nur Spuren von Stickstoff im Eudiometer. Man konnte aus diesem Grunde auf die Anwendung von Aetzkali nicht vollständig verzichten, nachdem die an erster Stelle erwähnten Versuche schon Stickstoffmengen bis zu 15 pC. ergeben hatten. Schliesslich war folgende Anordnung als zweckmässig gefunden worden: Das Nitrid wurde mit einer Stange reinem Aetzkali zusammen in Stanniol eingewickelt und in ein Eisenrohr gebracht, das eine geringe Knickung hatte, bis zu welcher man das Aetzkali und das Nitrid einführte. Der Zweck davon war lediglich der, zu verhindern, dass sich das Aetzkali im Rohre seiner ganzen Länge nach vertheilen konnte. Im übrigen enthielt das Eisenrohr oxydirte Kupferstopfen und eine circa 40 cm lange Schicht von Kupferoxyd. Die Zersetzung wurde im Kohlensäurestrom ausgeführt in der Weise, dass man mittelst eines Kipp'schen

Apparates die Luft aus einem an das Eisenrohr angeschlossenen Thiele'schen Apparate verdrängte und nachdem dies geschehen, den letzteren selbst in Gang setzte. Der Zweck dieser Einrichtung ist darin zu suchen, dass der Thiele'sche Apparat erst nach sehr langer Zeit eine vollständig luftfreie Kohlensäure zu liefern im Stande ist. Immerhin dauerte es noch circa 2 Stunden, bis die Kohlensäureblasen im Eudiometer nahezu vollständig absorbiert wurden. Erst nachdem dieser Zustand erreicht worden war, konnte mit der eigentlichen Zersetzung begonnen werden, welche dann in etwa einer halben Stunde zu Ende geführt war. Die Anwendung von Kohlensäure in Berührung mit Eisen liess Bildung von Kohlenoxyd erwarten. Aus diesem Grunde wurde in dem Rohre eine so lange Schicht von Kupferoxyd verwendet (40 cm, mit Stopfen 60 cm), damit das Kohlenoxydgas wieder völlig verbrannt wurde. Die gasanalytische Untersuchung des im Eudiometer aufgefangenen Stickstoffes ergab regelmässig die Abwesenheit von Kohlenoxyd; dagegen waren beim ersten Versuche, welcher in kürzerer Zeit als der zweite ausgeführt worden war und ohne Zuhülfenahme des Kipp, noch 0,6 ccm Sauerstoff gefunden worden. Auf Luft umgerechnet, ergiebt dies 3 ccm, ein Werth, welcher jedenfalls noch etwas zu niedrig liegt, weil wahrscheinlich ein Theil des Luftsauerstoffes mit gebildetem Kohlenoxyd, oder mit metallischem Kupfer bezw. Eisen reagiert hatte. Der zweite Versuch war vollständig einwandfrei durchgeführt worden.

Die beiden Versuche ergaben die auf folgender Seite angeführten Werthe.

Nach der bei oben angeführtem Versuche im Widerstandsofen erhaltenen Gewichtszunahme müsste hier eine Stickstoffmenge von 0,0157 g bezw. 0,00865 g resultiren. Dieselbe entspricht bei Versuch I 21,2 pC., bei Versuch II 20,3 pC. des Nitrates. Wie man sieht, ist die gefundene Stickstoffmenge gegenüber der aufgenommenen zu hoch, was wohl auf Ver-

suchsfehler zurückzuführen sein dürfte. Immerhin gestattet aber der Versuch den Schluss, dass die beim Glühen der Metalle im Stickstoff erhaltene Gewichtsvermehrung lediglich auf Auf-

	I.	II.
Nitrid angewandt	0,0924 g	0,0502 g
Stickstoff (rein)	21,4 ccm	9,3 ccm
Temperatur	20°	20°
Barometerstand	721,5 mm	721,0 mm
Gewicht des Stickstoffs bei 0° und 760 mm	0,01959 g	0,0102 g

nahme des letzteren zurückzuführen sei. Eine gleiche Bestimmung bei Vanadin- und Tantalnitrid wurde in Folge dessen nicht mehr für nothwendig gehalten.