Bildungswärmen der Oxyde von Vanadium und Uran.

Von

W. G. MIXTER.¹

Mit 1 Figur im Text.

Die Bestimmung der Bildungswärmen der Oxyde von Vanadium ist eine einfache kalorimetrische Arbeit, vorausgesetzt, daß das reine Metall in Form eines feinen Pulvers zugänglich ist. Dies konnte nicht erhalten werden, und die Ergebnisse zeigen nur, daß die Oxydationswärme sehr hoch ist.

Vanadium.

ROSCOE erhielt ziemlich reines metallisches Vanadium in kleinen Mengen durch Reduktion des Chlorids mit Wasserstoff; MOISSAN reduzierte das Oxyd mit Kohle im elektrischen Ofen, wobei er ein Produkt erhielt, das mehrere Prozent Kohlenstoff enthielt. Andere Methoden sind wohl versucht worden, haben aber mit einer später zu erwähnenden Ausnahme nur unreines Metall geliefert. Eine als elektrolytisches Vanadium verkaufte Probe enthielt nur 85% des Metalles und eine andere als „geschmolzen, chemisch rein“ bezeichnete 82%. In beiden Proben ist Kohle enthalten. WEISS und AICHELE² reduzierten Vanadumpentoxyd mit Mischmetall und erhielten ein geschmolzenes, metallisches Produkt, das brüchig war und Quarz ritzte. Zur Analyse verwandelten sie 0.2062 g davon in Vanadylsulfat und füllten die Lösung auf 500 ccm auf. Sie titrierten 20 ccm der Lösung, die 0.0082 g enthielten und fanden 0.0082 g Vanadium. Es ist zweifelhaft, ob eine mit so kleinen Mengen ausgeführte Analyse genaue Resultate liefert. Der Verfasser hat zur Bestimmung des Vanadiums die folgende ältere Methode benutzt: 0.2—0.5 g des Metalles oder Oxyds werden in Salpetersäure gelöst und die Lösung in einem gewogenen Platintiegel trocken gedampft und langsam in einem elektrischen Ofen auf eine

¹ Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² *Lieb. Ann.* 337, 380.

Temperatur erwärmt, die etwas unter dem Schmelzpunkte von Vanadiumpentoxyd liegt. Die Erhitzung wiederholte man, bis konstantes Gewicht erreicht war. Man fand, daß beim Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure, Trocknen und abermaligen Erhitzen das Gewicht nicht zunahm. Man prüfte die Methode durch Behandeln von 0.5740 g Vanadiumpentoxyd mit Salpetersäure; das Gewicht blieb unverändert. Das Verfahren setzt voraus, daß keine Stoffe vorhanden sind, die einen Rückstand hinterlassen, oder daß man diese gesondert bestimmt.

Man fand, daß Magnesium beim Erhitzen mit einem Vanadiumoxyd heftig reagiert. In der Hoffnung, das Metall oder ein niedriges Oxyd in Pulverform zu erhalten, führte man den folgenden Versuch aus. Ein inniges Gemisch von 23 g Vanadiumpentoxyd und 19 g Magnesiumpulver wurde in einer schweren Messingbombe erhitzt. Unterhalb Rotglut setzte die Reaktion ein und die Bombe wurde rotglühend. Das poröse braune Produkt wurde mit einer Lösung von Ammoniumchlorid behandelt, die das vorhandene Magnesium auflöste, nicht jedoch das Vanadat oder Vanadit. Sodann wusch man das Produkt, trocknete und pulverisierte es und digerierte es hierauf wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure und schließlich mit Säure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war. In diesem Stadium bestand das Produkt aus Körnern mit metallischem Glanz und einem braunen Pulver. Dieses schlemmte man ab, und den Rückstand wusch man und trocknete ihn im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure. Es war ein Gemisch von glänzenden, metallartigen Teilchen und einem grauen Pulver. Es wurde langsam durch heiße konzentrierte Salzsäure unter Entwicklung eines Gases angegriffen, aber nicht völlig gelöst. Man bezeichnete es mit „A“; die Analyse lieferte folgende Ergebnisse:

	I	II	Mittel
Vanadium	90.1	90.0	90.0
Magnesiumoxyd	1.44	1.49	1.5
Sauerstoff durch Diff. .			(8.5)

Das Atomverhältnis von Vanadium zu Sauerstoff ist 3.3 : 1.

Demnächst wurde ein Gemisch von 38 g Vanadiumtrioxyd und 22 g Magnesium in einer Stahlbombe erhitzt und eine Zeitlang bei Kirschrotglut gehalten. Dann kühlte man die Bombe unter Wasser ab, um Oxydation ihres Inhaltes zu vermeiden. Das Produkt digerierte man mit heißer, konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, wusch es einmal, und dann ließ man es einen Tag in verdünnter Säure.

Es wurde schließlich gewaschen und wie gewöhnlich getrocknet. Das Produkt wog 18 g und enthielt 85.2% Vanadium. Man behandelte es nochmals mit heißer, konzentrierter Salzsäure, wobei sich viel Wasserstoff entwickelte. Schließlich wusch man den Rückstand mit Alkohol und trocknete ihn im luftverdünnten Raume. Er wog 12 g und wurde mit „B“ bezeichnet. Eine Analyse ergab 84.5% Vanadium und 0.2% Magnesiumoxyd. Nachdem das Präparat 2 Wochen gestanden hatte, fand man 83.4% Vanadium. Vanadiummonoxyd, V_2O , enthält 86.4% Metall.

Ein weiteres, als „C“ bezeichnetes Präparat wurde wie die oben beschriebenen 18 g hergestellt und enthielt 89.7% Vanadium. Es war ein dunkelgraues Pulver, das unter dem Vergrößerungsglas keine metallischen Teilchen zeigte. Das durch Magnesium reduzierte Metall ist ein außerordentlich feines Pulver, das sich nur langsam in Wasser absetzt und zur Oxydation sehr geeignet ist. Das oxydierte Produkt jedoch scheint ein Gemisch zu sein, denn es ist zum Teil in Salzsäure löslich unter Entwicklung eines Gases, das ohne Zweifel Wasserstoff ist.

Die folgenden Bestimmungen wurden ausgeführt mit dem Präparat „A“, das 90% Vanadium und 8.5% Sauerstoff enthielt.

Versuch 1. 1.000 g A, 1.000 g Schwefel, 15 g Natriumperoxyd. Wärmetönung 9003 cal. Zieht man 5270 cal für Schwefel und 30 cal für verbranntes Eisen, sowie 71 cal für absorbierten Sauerstoff ab, so bleiben 3632 cal für die Wärmetönung der Reaktion von 1 g unreinem Vanadium mit Natriumperoxyd.

Versuch 2 wurde wie Nr. 1, aber mit 1.200 g „A“ ausgeführt. Ergebnis für 1 g 3721 cal.

Die Verbrennungen waren offenbar vollständig, da die Schmelzen beim Auflösen in Wasser keine unverbrannten Partikeln zurückließen. Das Mittel der Resultate ist 3677 cal. Teilt man diese Zahl durch 0.9 — die Vanadiummenge in 1 g —, so erhält man 4086 cal und für die Reaktionswärme von 102 g Vanadium — 2 Grammatomen — mit Natriumperoxyd 416800 cal. Aus dieser Zahl leitet man ab: $2V + 5O = V_2O_5 + 348000$ cal. Wenn man eine Korrektion für den Sauerstoff im benutzten Metall einführt, indem man die Wärmetönung von 1 Atom zu 145000 cal setzt, so wird das Resultat 422000 cal. Präparat „B“ gab bei einem Versuche mit derselben Korrektion 460000 cal. Der Mittelwert der beiden letzten Zahlen ist 441000 cal.

ROSCOE¹ gibt an, daß Vanadiummonoxyd, V_2O , gebildet wird durch längeres Verweilen von fein verteiltem Vanadium an der Luft, aber er sagt nichts über die Eigenschaften des Produktes, ausgenommen, daß es ein braunes Pulver ist. Er gibt auch an, daß Vanadium nicht von Chlorwasserstoffsäure angegriffen wird. Ich habe gefunden, daß alle Präparate, die durch Reduktion mit Magnesium gewonnen sind, Salzsäure mit Wasserstoff entwickeln und dabei eine grüne Lösung und einen grauen Rückstand liefern, der sich nicht beim langen Erhitzen auf 100° in konzentrierter Säure im zugeschmolzenen Rohr löst. Die Entwicklung von Wasserstoff ist offenbar nicht bedingt durch die Einwirkung von metallischem Vanadium auf die Säure, sondern durch das Monoxyd oder Dioxyd, die unter Bildung von V_2Cl_2 (unbekannt) oder VCl_2 reagieren, welche beide aus Chlorwasserstoff Wasserstoff frei machen. ROSCOE² gibt an, daß bei Zusatz von Salzsäure zu einer violetten Lösung von Vanadiumdichlorid Wasserstoff entwickelt wird unter Bildung von Trichlorid.

Vanadiumpentoxyd.

Vanadiumpentoxyd wurde in üblicher Weise hergestellt durch Erhitzen von Ammoniumvanadat. Dies Präparat wird gewöhnlich als amorph betrachtet, aber unter dem Mikroskop erweist es sich als kristallinisch. Es mag sein, daß die Form der Kristalle von Ammoniumvanadat beim Erhitzen nicht geändert wird, und daß die Zwischenräume nicht sichtbar sind. Das mit „D“ bezeichnete Präparat war ziemlich rein, wie die folgenden Angaben zeigen: 10.413 g verloren beim Erhitzen auf schwache Rotglut in Wasserstoff 1.8300 g oder 17.61% , während man für die Umwandlung von V_2O_5 in V_2O_3 17.58% berechnet. Das bei diesem Versuche erhaltene Vanadiumtrioxyd wird mit „F“ bezeichnet. Ein Teil von D wurde in einer Platinschale geschmolzen, die rote kristallisierte Probe bezeichnete man mit „E“.

Die kalorimetrischen Versuche 3 und 4 führte man mit dem gelbbraunen, sogenannten amorphen Muster „D“ und 5 und 6 mit dem roten kristallisierten Präparat „E“ aus. Folgendes sind die Zahlen und Ergebnisse.

¹ ROSCOE-SCHORLEMMER, A Treatise on Chemistry, 4. Aufl., II, 902.

² l. c., S. 909.

	3	4	5	6
Vanadiumpentoxyd	5.201	5.062	5.173	5.090 g
Schwefel	1.000	1.000	1.000	1.000 g
Natriumdioxyd	16	16	16	16 g
Wasserwert des Systemes	3075	3118	3087	3118 g
Temperaturintervall	3.190°	3.104°	3.185°	3.116°
Wärmetönung	9809 cal	9678 cal	9832 cal	9716 cal
„ von Schwefel	—5270	—5270	—5290	—5270
„ des entwickelten Sauerstoffs.	+176	+176	+175	+177
	4715	4584	4737	4623
„ von 1 g V ₂ O ₅	907 cal.	906 cal.	911 cal.	908 cal.

Man fand bei Versuch 4, daß die Verbindungen zum Sammeln des entwickelten Sauerstoffs leckten, weswegen bei 3 und 4 dieselben Korrekturen gemacht wurden wie bei 4 und 5, da die Bedingungen bei diesen Versuchen stets im wesentlichen die gleichen waren. Nach den Ergebnissen scheint es, daß die sogenannte amorphe Form von Vanadiumpentoxyd kristallisiert ist; denn wenn sie amorph wäre, sollte die Wärmetönung höher sein als bei der roten kristallisierten Form. Der Mittelwert der letzten beiden Versuche ist 910 cal. Für die Verbindung von 1 Grammolekel Vanadiumpentoxyd mit Natriumoxyd beträgt er 165800 cal.

Vanadiumtrioxyd.

Bei den folgenden Versuchen kam das Vanadiumtrioxyd F zur Anwendung.

	7	8
Vanadiumtrioxyd	3.121	3.325 g
Schwefel	1.000	1.000
Natriumdioxyd	16.	19.
Wasserwert des Systemes	3056	3134
Temperaturintervall	3.225°	3.197°
Wärmetönung	9856 cal	10019 cal
„ von Schwefel	—5270	—5270
„ des absorbierten Sauerstoffs	— 51	— 59
	4545	4690
„ von 1 g V ₂ O ₃	1453 cal	1411 cal

Der Mittelwert 1432 cal., multipliziert mit 150 ergibt 214800 cal für die Reaktionswärme von 1 Grammolekel Vanadiumtrioxyd mit Natriumperoxyd.

Versuch 9. Die direkte Bestimmung der Oxydationswärme des Vanadiumtrioxyds wurde ausgeführt nach dem Verfahren, das man

angewandt hatte, um die Verbrennungswärme von Titan¹ zu bestimmen; man benutzte 3 g „F“, welches nicht vollständig in V_2O_5 umgewandelt wurde. Eine gewogene Menge des Verbrennungsproduktes oxydierte man durch Salpetersäure und bestimmte darin das Vanadium. Aus den erhaltenen Zahlen fand man das Atomverhältnis von V : O zu 1 : 2.2. Die beim kalorimetrischen Versuche beobachtete Wärmetönung ist 1664 cal, wovon auf die Baumwolle 558 entfallen, so daß 1104 cal verbleiben. Demnach liefert die Verbrennung von 1 Grammmolekel Vanadiumtrioxyd zu Vanadiumtetroxyd und etwas Pentoxyd $\frac{1104}{3} \times 150 = 55200$ cal.

Vanadiumtetroxyd.

Vanadiumtetroxyd stellte man dar durch halbstündiges Erhitzen eines Gemisches äquivalenter Mengen von Tri- und Pentoxyd in einem ausgepumpten Rohr auf Rotglut. Dieses wurde etwas aufgeblasen, woraus sich ergab, daß geringe Mengen von Sauerstoff abgegeben wurden. Das Produkt war eine koksähnliche Masse. Eine Analyse ergab 61.1% Vanadium; berechnet für V_2O_4 61.1%. Vanadiumtetroxyd verbrennt leicht mit Natriumdioxyd ohne Zusatz von Schwefel zu dem Gemisch. Zwei Bestimmungen, bei denen je 4 g zur Anwendung kamen, lieferten 1084 und 1021 cal. Das Mittel ist 1052 cal oder 174600 für die Reaktion von 1 Grammmolekel Vanadiumtetroxyd mit Natriumdioxyd.

Vanadiumdioxyd.

Vanadiumdioxyd erhielt man in Kristallen durch Reduktion von Vanadiumoxychlorid, $VOCl_3$, mit Wasserstoff. BERZELIUS² erhitze ein Gemisch von Vanadiumpentoxyd und Kalium, entfernte den löslichen Teil mit Wasser und betrachtete das Produkt als metallisches Vanadium. ROSCOE³ sagt, es wäre ein Gemisch von Oxyden und andererseits,⁴ es wäre das Dioxyd. Gewöhnlich wird in der Literatur angegeben, daß Vanadiumdioxyd nach dem Verfahren von BERZELIUS hergestellt werden kann. Doch scheint dies nicht weiter untersucht worden zu sein. ROSCOE⁵ erhitze Vanadium-

¹ *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* 33, 45.

² *Pogg. Ann.* 22, 3.

³ *Phil. Trans.* 159, 687.

⁴ *Ibid.* 690.

⁵ ROSCOE und SCHORLEMMERS „Treatise on Chemistry“, 4. Aufl., II, 903.

pentoxyd und Natrium in einem geschlossenen Eisentiegel, wusch das Produkt und erhielt Vanadiumtrioxyd, gemischt mit etwas höherem Oxyd. Ich selbst versuchte die Reaktion mit Natrium in der folgenden Weise: 25 g Vanadiumtrioxyd und 15 g Natrium wurden in einem schweren, mit aufgeschraubtem Deckel verschlossenen Messingzylinder erhitzt. Die Reaktion war sehr heftig und der Deckel wurde zum Teil geschmolzen. Das verbleibende metallische Natrium entfernte man durch Alkohol und den zurückbleibenden Rest wusch man mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknete ihn im Vakuum. Er wog 15 g. Sodann wurden diese 15 g und Natrium in einem Eisenzylinder erhitzt, bis das Natrium fast aufhörte, über der Schraubkappe zu brennen. Beim Öffnen des erkalteten Zylinders entzündete sich der Inhalt oben und wurde dann sogleich in Alkohol gebracht, aber es entwickelte sich nur wenig Wasserstoff. Das erhaltene schwarze Pulver wusch man mit Wasser, digerierte es mit verdünnter heißer Chlorwasserstoffsäure, die etwas davon löste, wusch schließlich mit Wasser und trocknete. Man fand bei der Analyse, daß fast reines Vanadiumtrioxyd vorhanden war. Ohne Zweifel reduziert Natrium das Vanadiumtrioxyd, aber es ist nicht für die Reduktion so gut geeignet wie Kalium, welches nicht so heftig reagiert, wahrscheinlich weil es bei niedrigerer Temperatur destilliert als Natrium.

Die folgenden Präparate wurden in einem Eisenzylinder hergestellt, dessen Inhalt nur etwas größer war, als die Menge des Gemisches. Man brachte das Kalium auf den Boden des Zylinders und das Vanadiumtrioxyd darüber in Form eines voluminösen Pulvers, mit Ausnahme eines Falles, der später besprochen wird. Den Zylinder hielt man auf Rotglut, bis kein Kalium mehr über der Schraubenkappe brannte und dann kühlte man ihn schnell in Wasser. Das schwarze Produkt wurde mit kaltem Wasser digeriert und gewaschen, und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Eine gewogene Menge des Produktes verwandelte man für die Bestimmung des Vanadiums in Pentoxyd.

Präparat „H“. 7 g Vanadiumtrioxyd und 5 g Kalium. Das Produkt wog 2 g und enthielt 75.9% Vanadium; V_2O_2 enthält 76.1%.

Präparat „I“. 12 g Vanadiumtrioxyd wurden in den Zylinder hineingepreßt, dazu kamen 7 g Kalium; das Produkt wog 7 g und enthielt 72.5% Vanadium. Gleiche Molekel V_2O_2 und V_2O_3 enthalten 72.1%. Eine Bestimmung der Reaktionswärme von „I“ mit Natriumperoxyd zeigte, daß die Oxyde nicht verbunden waren.

Präparat „J“. 25 g Vanadiumtrioxyd und 15 g Kalium. Der Zylinder hatte leider einen Fehler und öffnete sich beim Abkühlen unter Wasser, so daß das Produkt mit Eisenschuppen gemischt wurde. Das schwarze Pulver, das man durch Schlemmen abtrennte, gab bei der Analyse 76.3% Vanadium, einschließlich einer Spur Eisen. Beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure wurde etwas Wasserstoff entwickelt.

Präparat „K“. 34 g Vanadiumtrioxyd und 23 g Kalium. Es befand sich ein kleines Loch oben im Zylinder, das mit einem Pflock verschlossen wurde, wenn das Kalium aufhörte, aus dem Loch herauszubrennen. Den Zylinder kühlte man unter Wasser. Ausbeute 15 g mit einem Vanadiumgehalt von 76.3%. Die wässrige Lösung war rötlich, verlor aber ihre Farbe beim Stehen, woraus hervorging, daß ein Vanadit¹ vorhanden war, das sich langsam in Vanadat verwandelte. Die Reaktion von Kalium mit Vanadiumtrioxyd verläuft offenbar folgendermaßen:

da nach diesen Gleichungen die Ausbeute aus 34 g Vanadiumtrioxyd 15.1 g Dioxyd ist, während man 15 g erhielt. Die erste Gleichung stellt eine endotherme Reaktion dar, da die Oxydationswärme von Vanadiumdioxyd zu Trioxyd 145000 cal und die der Oxydation von Kalium 97000 cal beträgt. Aber die Reaktion des Systemes ist exotherm und die von $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ ist größer als 97000 cal. Ein Teil von „K“ wurde in Wasser gebracht in einem Rohr, durch das ein Wasserstoffstrom geleitet wurde, um die Luft zu verdrängen. Zuerst kochte man das Wasser, dann setzte man Salzsäure zu. Die Substanz löste sich mit grüner Farbe ohne Gasentwicklung.

Ich verstehe diese Reaktion nicht, denn V_2O_2 sollte VCl_2 liefern, welches unter Bildung von VCl_3 Wasserstoff entwickeln müßte.

Bei den folgenden kalorimetrischen Versuchen kam bei Nr. 11 das Präparat „H“, bei den Versuchen 12 und 13 das Präparat „K“ zur Anwendung.

2 Bestimmungen wurden ausgeführt mit dem nicht sehr reinen Präparat „J“, welches 2810 cal und 2799 cal lieferte. Die so mit

¹ Anmerkung des Übersetzers: Als Vanadite bezeichnet man gewöhnlich Salze des vierwertigen Vanadiums vom Typus $\text{R}_2(\text{V}_4\text{O}_9)\text{aq}$.

	11	12	13
Vanadiumdioxyd	1.7374	2.002	2.104 g
Natriumdioxyd	6	8.3	8.6 g
Wasserwert des Systemes	2898	3093	3067 g
Temperaturintervall	1.565°	1.589°	1.677°
Wärmetönung	4535	4915	5143
„ von Eisen	-40	-40	-40
„ des entwickelten Sauerstoffs	+109	+220	+230
	4604	5095	5333
„ von 1 g V_2O_5	2650 cal	2545 cal	2535 cal

verschiedenen Präparaten erhaltenen Resultate weichen etwas voneinander ab; die von 12 und 13 sind als die besten zu betrachten und geben 340000 cal für die Wärmeentwicklung von 1 Gramm-molekel Vanadiumdioxyd bei der Reaktion mit Natriumperoxyd.

Versuch 14. 1.173 g von „K“- V_2O_5 wurden, wie bei Versuch 9 beschrieben, in Sauerstoff verbrannt. Der größte Teil des Verbrennungsproduktes bestand aus einer Kugel, die äußerlich die Farbe des Pentoxyds hatte, sonst aber schwarz und kristallinisch war. Das Atomverhältnis von Vanadium zu Sauerstoff darin war 1 : 2.2.

Zusammenstellung der Resultate.

$2V + 5O = V_2O_5 +$. . . wahrscheinlich größer als	441000 cal	†
$V_2O_5 + 3Na_2O = 3Na_2O.V_2O_5 +$	165800	*
$V_2O_3 + 2Na_2O_2 + Na_2O = 3Na_2O.V_2O_5 +$	214800	*
$2Na_2O + 2O = 2Na_2O_2 +$	38800	
$V_2O_3 + 2O + 3Na_2O = 3Na_2O.V_2O_5 +$	253600	
$V_2O_5 + 3Na_2O = 3Na_2O.V_2O_5 +$	165800	
$V_2O_3 + 2O = V_2O_5 +$	87800	†
$V_2O_4 + Na_2O_2 + 2Na_2O = 3Na_2O.V_2O_5 +$	174600	*
$Na_2O + O = Na_2O_2 +$	19400	
$V_2O_4 + O + 3Na_2O = 3Na_2O.V_2O_5 +$	194000	
$V_2O_5 + 3Na_2O = 3Na_2O.V_2O_5 +$	165800	
$V_2O_4 + O = V_2O_5 +$	28200	†
$V_2O_2 + 3Na_2O_2 = 3Na_2O.V_2O_5 +$	340000	*
$3Na_2O + 3O = 3Na_2O_2 +$	58200	
$V_2O_2 + 3O + 3Na_2O.V_2O_5 +$	398200	
$V_2O_5 + 3Na_2O = 3Na_2O.V_2O_5 +$	165800	
$V_2O_2 + 3O = V_2O_5 +$	232400	†
$V_2O_2 + O = V_2O_3 +$	140600	†
$V_2O_2 + 2O = V_2O_4 +$	204200	†
$V_2O_3 + O = V_2O_4 +$	59600 cal	†

* Experimentelles Resultat.

† Abgeleitetes Resultat.

Die beobachtete Wärmetönung, vermindert um die der Baumwolle, betrug 1819 cal. Demnach ist die Wärmetönung der Verbrennung von V_2O_2 , hauptsächlich zu V_2O_4 , $\frac{1819}{1.173} \times 134 = 208000$ cal.

Die Wärmetönung von $V_2O_3 + O$, die sich beim Verbrennen in Sauerstoff (Versuch 9) fand, betrug 55.2 cal; aber das Verfahren war nicht befriedigend, denn bei einem anderen Versuch verbrannte nur wenig von dem Vanadiumtrioxyd. Vanadiumdioxyd dagegen verbrannte gut und gab in Versuch 14 für die Reaktion $V_2O_2 + 2O = V_2O_4 = 208000$ cal. Dies ist etwas hoch, da etwas Pentoxyd gebildet wurde; aber der Wert bestätigt die nach der Natriumdioxydmethode gefundene Zahl.

Bei diesen Resultaten fällt die große Oxydationswärme von Vanadiumdioxyd auf; auch zeigen die mit unreinem Metall erhaltenen Resultate, daß bei der Bindung der beiden ersten Sauerstoffatome an Vanadium nicht ein größerer Wärmeeffekt auftritt, als beim dritten. Nehmen wir an, daß sie denselben Effekt geben, so haben wir bei $2V + 5O = V_2O_5 + 520000$ cal, und gefunden wurden nur 441000 cal.

Nachdem die vorstehenden Zeilen geschrieben waren, erschien die Mitteilung von RUFF und MARTIN¹ über Vanadium. Diese finden für die Bildungswärme von Vanadiumpentoxyd 250500 cal, ein Wert, der viel kleiner ist, als die hier mitgeteilten Resultate erwarten lassen. Z. B. deutet die Wärmetönung der Reaktion $V_2O_2 + 2O = 204000$ cal nach der Natriumdioxydmethode, die noch durch Verbrennung in Sauerstoff bestätigt wurde, deutlich auf eine Wärmetönung von mehr als 400000 cal für die Bildung von Vanadiumpentoxyd. Denn es muß angenommen werden, daß die beiden ersten Sauerstoffatome ebensoviel Wärme entwickeln wie die beiden letzten.

Im Hinblick auf die Arbeit von RUFF und MARTIN schien es wünschenswert, Vanadium in Sauerstoff zu verbrennen. Das beste Material, das zur Verfügung stand, war Präparat „C“, das 89.7% Vanadium sogleich nach der Herstellung und 88.6% 4 Monate später enthielt. Es war darin noch eine Spur Magnesium. Die Bestimmungen wurden wie in Versuch 9 ausgeführt und der Sauerstoff kam mit 15 Atmosphären Druck zur Anwendung. Das Produkt der Verbrennung bildete eine Kugel auf dem Boden der Bombe, während

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* 25, 49.

kleine Tröpfchen und ein dunkelrotes Pulver am Deckel hingen. Die Temperatur der Verbrennung war hoch und in einem Falle war die schwere Platinelektrode geschmolzen. Die folgende Tabelle enthält die Einzelheiten der Bestimmung.

	15	16	17
Angew. Metall (a)	1.141	1.428	1.695 g
Baumwolle	0.075	0.069	0.071 g
Wärmetönung	3419 cal	4172 cal	4578 cal
„ der Baumwolle	300	280	284
„ von a (b)	3119 cal	3892 cal	4294 cal
Von a aufgenommener Sauerstoff (c)	0.582	0.650	0.750 g
Wärmetönung von 1 g O $\frac{b}{c}$	5359 cal	5990 cal	5720 cal
Zusammensetzung des Verbrennungsproduktes. $V_2O_{4.5}$	$V_2O_{4.1}$	$V_2O_{4.2}$	

Der Mittelwert für die Verbindungswärme von 1 g Sauerstoff mit dem oxydierten Metall beträgt 5690 cal., dies liefert für 4.2 Grammatome Sauerstoff $5690 \times 16 \times 4.2 = 382000$ cal. Dieses ist die Wärmetönung der Oxydation eines Gemisches von Vanadium und Vanadiumdioxyd, das eine große Menge von dem letzteren enthält. Demnach ist das Resultat viel niedriger, als bei reinem Metall. Es ist unmöglich, für das Oxyd eine Korrektur anzubringen, die in jedem Falle groß werden würde.

Uran.

Es ist bemerkenswert, daß keine thermische Daten über Uranverbindungen vorhanden sind, da sowohl das Metall wie auch das Dioxyd gut in Sauerstoff verbrennen. Die Bildungswärme des Dioxys hat man wegen seiner schwierigen Reduzierbarkeit als groß betrachtet. Professor B. B. BOLTWOOD lieferte uns freigebig eine reichliche Menge von reinem Uranylнитrat für die Untersuchung.

Metallisches Uran wurde hergestellt nach dem Verfahren von MOISSAN,¹ das in einigen Einzelheiten abgeändert wurde. Auf dem Boden eines Stahlzylinders brachte man 30 g Natrium und hierauf 40 g eines Gemisches des Doppelsalzes $UCl_4 \cdot 2NaCl$ mit etwa 2 Äquivalenten Natriumchlorid in kleinen Stücken. Das Natriumchlorid war bei der Herstellung des Doppelsalzes im Überschuß vorhanden. Den Zylinder verschloß man mit einer losen Schraubkappe und erhitze ihn 15 Minuten auf Rotglut. Der größte Teil des überschüssigen Natriummetalles verflüchtigte sich und verdampfte

¹ *Compt. rend.* 122, 1088.

durch den aufgeschraubten Deckel. Der geringe, im Zylinder verbleibende Rest wurde mit Alkohol entfernt. Das Natriumchlorid löste man in entlüftetem kaltem Wasser, und dann wusch man das Metall mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknete es im Vakuum über Schwefelsäure. Das Metall befand sich dann in Form einer zerreiblichen Masse. Es wurde pulverisiert und durch ein Millimetersieb hindurchgetrieben. Der gröbere Teil entzündete sich beim Zerreiben in einem Mörser. Zur Analyse löste man das Metall in Königswasser und fällte das Hydroxyd mit Ammoniak.

$$\begin{array}{ll} 0.3222 \text{ g gaben } 0.3766 \text{ g } \text{U}_2\text{O}_3 = 99.2\% \text{ U,} \\ 0.9001 \text{ g } \text{,,} \quad 1.0144 \text{ g } \text{UO}_2 = 99.4\% \text{ U.} \end{array}$$

Das Metall enthielt eine Spur Natrium. Die zweite Analyse wurde 9 Tage nach der ersten ausgeführt; die Resultate zeigen, daß das Metall sich in dem Exsikkator, wo es aufgehoben wurde, nicht oxydierte. Es nahm auch nicht an Gewicht zu, als es eine Zeitlang an der Luft lag; die braune Decke von Oxyd wirkte als Schutz. Eine andere Metallprobe, die man in der angegebenen Weise herstellte, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$$\begin{array}{ll} 1.0378 \text{ g Metall: } 1.543 \text{ g } \text{UO}_2 = 98.07\% \text{ U,} \\ 1.0336 \text{ g } \text{,,} \quad 1.1482 \text{ g } \text{UO}_2 = 97.93\% \text{ U.} \end{array}$$

Das Metall enthielt 0.07% Natrium. Beide Uranproben waren frei von Chlor und Kohle und beide lösten sich langsam in Chlorwasserstoffsäure und hinterließen einen geringen Rückstand, welcher eine in Königswasser lösliche Uranverbindung darstellte. Das Metall war vollständig löslich in Salpetersäure.

Nach Fertigstellung der kalorimetrischen Untersuchung wurde eine dritte Uranprobe hergestellt, wobei man das Metall in geschmolzenen Stücken und zerreiblichen Klumpen erhielt. Von diesen sonderte man Körner von $\frac{1}{2}$ —1 mm Durchmesser ab, deren Analyse 99.7% U und 0.09% Natrium ergab. Diese Körner verbrannten nur unvollständig mit Natriumdioxyd in der Bombe und gaben zu niedrige Resultate. Deswegen wurden keine weiteren kalorimetrischen Bestimmungen mit dieser Uranprobe angestellt.

Die ersten 5 Versuche wurden ausgeführt mit dem Metall, das 99.4% Uran enthielt, und die letzten beiden mit dem Muster von 98%. Aus den Resultaten sieht man, daß 1 g Sauerstoff bei der Bildung von U_3O_8 eine Wärmeentwicklung von 6590 cal ergibt. Welches die Zusammensetzung des das Metall bedeckenden Oxyds ist, weiß man nicht, wahrscheinlich aber ist es ein niedriges Oxyd

und demnach kann die Wärmetönung seiner Bildung etwas höher sein. Wie dies aber auch sein mag, das Produkt von 6590 mit dem Sauerstoffgehalt des angewandten Metalles wurde zu der beobachteten Wärmetönung bei den folgenden Versuchen zugezählt.

	1	2	3	4	5	6	7
Angew. Metall	1.7294	2.1944	2.1136	2.8266	4.7255	5.0623	4.4108 g
Zus. des } U (a)	1.7190	2.1812	2.1009	2.8096	4.6971	4.9611	4.3226 g
Metalles } O (b)	0.0104	0.0132	0.0127	0.0170	0.0284	0.1012	0.0882 g
Baumwolle	0.0899	0.1005	0.1012	0.0928	0.0822	0.0830	0.0795 g
Wasserwert d. Syst.	1352	1343	1466	1329	2979	2995	2867
Temperaturinterv.	1.601°	2.119°	1.916°	2.704°	1.857°	1.836°	1.674°
Wärmetönung	2168 cal	2846 cal	2809 cal	3594 cal	5532 cal	5549 cal	4803 cal
do. d. Baumwolle.	-363	-404	-405	-374	-329	-335	-321
do. von b	+68	+87	+84	+112	+187	+666	+581
do. von Uran (c)	1873	2529	2488	3332	5390	5830	5063
do. v. 1 g Uran $\frac{c}{a}$	1089 cal	1169 cal	1184 cal	1186 cal	1147 cal	1175 cal	1176 cal
Zus. des Verbrennungsproduktes	U ₃ O _{7,07}	U ₄ O _{7,83}	U ₃ O _{8,04}	U ₃ O _{8,00}	U ₃ O _{7,70}	U ₃ O _{7,88}	U ₃ O _{7,94}

Schließt man die Resultate von 1 und 5 aus, bei denen die Oxydation weniger vollständig war, als bei den anderen, so ist das Mittel 1178 cal. Für die Bildungswärme von U₃O₈ haben wir dann 1178 cal $\times$ 238.5 $\times$ 3 = 842900 cal bei konstantem Volumen und 845200 cal bei konstantem Druck.

Da das Metall mit 98% Uran nicht vollständig als ein für die Verbrennung mit Na₂O₂ brauchbares Pulver vorlag, wurden die zerreiblichen Stücke zerbrochen und nur das feine Pulver benutzt. Man fand nun, daß es 97.5% Uran enthielt. Eine Korrektur wurde wie vorher angebracht wegen des Sauerstoffgehaltes des Metalles bei der Berechnung der folgenden Beobachtungen:

	8	9
Angew. Metall	6.014	7.060 g
Zusammensetzung des Metalles { U (a)	5.864	6.884
{ O (b)	0.150	0.176
Wasserwert des Systemes	2914	2932
Temperaturintervall	2.502°	2.930°
Wärmetönung	7291 cal	8591 cal
„ von Eisen	-40	-40
„ des entwickelten Sauerstoffs	+126	+206
„ von b	+988	+1160
„ von Uran (c)	8365	9911
„ von 1 g Uran $\frac{c}{a}$	1426 cal	1440 cal

Der Mittelwert $1433 \times 233.5 = 341800$ cal ist die Reaktionswärme von 1 Grammatom Uran mit Natriumdioxyd.

Verbindungswärme von Uranioxyd mit Natriumoxyd.

Uranioxyd wurde hergestellt durch vorsichtiges Erhitzen von Uranylнитrat in Platin, bis die Masse wieder fest wurde, und weiteres Erhitzen in einem Glaskolben auf 400° , bis das Gewicht des Oxyds konstant blieb. Das Präparat erwies sich als frei von Nitrat und

lieferte fast die theoretische Menge von U_3O_8 . Ein anderes Präparat von Uranioxyd wurde bei den Versuchen 12 und 13 benutzt. Die kalorimetrischen Bestimmungen ergaben das folgende:

	10	11	12	13
Uranioxyd	5.000	5.000	5.000	10.000 g
Schwefel	1.000	1.000	1.000	1.000
Natriumperoxyd	13	13	7.15	10.5
Wasserwert des Systemes	3012	2786	3074	3056
Temperaturintervall	2.305°	2.351°	2.277°	2.685°
Wärmetönung	6943 cal	7020 cal	6999 cal	8205 cal
„ von Schwefel	-5270	-5270	-5270	-5270
„ von Eisen	-40	-40	-40	-40
„ von freigemachtem O_2	0	0	0	400
„ von Uranioxyd	1633	1710	1689	3295
„ von 1 g Uranioxyd	327 cal	342 cal	338 cal	330 cal

Demnach ist die Wärmetönung von $Na_2O + UO_3$ im Mittel $334 \times 286.5 = 96100$ cal.

Es ist gezeigt worden,¹ daß die Reaktionswärme von $Na_2O + RO_3$ regelmäßig mit den Atomgewichten zunimmt, wenn unter R Chrom, Molybdän und Wolfram verstanden wird. Uran fällt etwas unter die Linie, die die Verlängerung der Verbindungslinie der 3 anderen Werte bildet, wie in der Figur gezeigt ist, in der die Atomgewichte als Abszissen und die Wärmetönungen als Ordinaten gezeichnet sind.

Das Uran bildet Peruranate; deswegen entsteht die Frage, ob das Uranoxyd in der Schmelze mit Natriumperoxyd Peruranate liefern kann. Die kalorimetrischen Ergebnisse zeigen, daß nur

¹ Amer. Journ. Sci. (Sill.) 29, 490.

Natriumuranat entsteht, da bei Versuch 12, wo die vorhandene Natriumdioxydmenge nur ausreichte, um Natriumuranat zu bilden die Wärmetönung ebenso groß war, wie bei den anderen Versuchen mit einem Überschuß von Dioxyd. Alle Schmelzen in der Bombe waren orangerot. Die Schmelzen von 10 und 11 lösten sich zum größten Teile in kaltem Wasser unter Entwicklung von Sauerstoff, wobei eine orange oder rötliche Lösung von Peruranat entstand. Diese Lösung wurde allmählich bei Zimmertemperatur und schnell beim Kochen heller und setzte ein wasserhaltiges Gemisch von Uranaten ab, das annähernd die Zusammensetzung $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.8\text{UO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ besaß. Die erwähnte Lösung von Peruranat war das Ergebnis der Einwirkung von Wasser auf das Gemisch von Natriumuranat und -dioxyd; denn man fand, daß jenes sich in einer kalten Lösung von Natriumdioxyd unter Bildung von Peruranat löste.

Urandoxyd.

Urandoxyd wurde hergestellt durch Reduktion des mit etwas grünem Oxyd gemischten Trioxyds durch Wasserstoff bei dunkler Rotglut. Die Verbrennungen mit Natriumdioxyd ergaben folgendes:

	14	15	16
Urandoxyd	5.000	10.000	5.000 g
Schwefel	1.000	1.000	1.000
Natriumdioxyd	14.	14.	14.
Wasserwert des Systemes	2967	3101	3077
Temperaturintervall	2.478°	3.037°	2.393°
Wärmetönung	7352 cal	9418 cal	7363 cal
„ von Schwefel	—5270	—5270	—5270
„ von Eisen	—40	—40	—40
„ von UO_2	2042	4108	2053
„ von 1 g UO_2	408 cal	411 cal	410 cal

Als Mittel findet man für die Wärmetönung von $\text{UO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{UO}_4$ den Wert $410 \times 270.5 = 110900$ cal.

Bei den folgenden Verbrennungen von Urandoxyd mit Sauerstoff kam dieselbe Dioxydprobe zur Anwendung mit Ausnahme des Versuches 21; bei diesem stammte das Dioxyd von den Reduktionen der höheren Oxyde, die beim Verbrennen des Dioxyds in Sauerstoff erhalten waren.

	17	18	19	20	21
Urandoxyd (a)	9.262	11.304	12.000	10.400	51.40 g
Baumwolle	0.1148	0.0957	0.1025	0.1048	0.304 g

	17	18	19	20	21
Zusammensetzung des Verbrennungsproduktes . .	$U_3O_{7.99}$	$U_3O_{7.99}$	$U_3O_{7.81}$	$U_3O_{7.92}$	$U_3O_{7.95}$
Urandoxyd, verbrannt zu U_3O_8 (b)	8.799	11.247	10.810	9.984	50.11 g
Wasserwert des Systemes	1383	1384	1281	1292	2619 g
Temperaturintervall	0.905°	1.048°	1.132°	1.006°	2.139°
Wärmetönung	1251 cal	1450 cal	1450 cal	1300 cal	5664 cal
do. der Baumwolle	-461	-386	-414	423	1211
do. von UO_2 (c)	790	1064	1036	877	4453
do. von 1 g $UO_2 \frac{c}{b}$	90 cal	95 cal	96 cal	88 cal	87 cal

Für die Oxydationswärme von 1 Grammolekel Urandoxyd zu U_3O_8 ergibt sich im Mittel $92 \times 270.5 = 24900$ cal bei konstantem Volumen und 25100 cal bei konstantem Druck.

Urano-Uranioxyd.

Dies Oxyd U_3O_8 , das bei den Versuchen 22 und 23 zur Anwendung kam, wurde hergestellt durch Erhitzen des Nitrats und weiteres Erhitzen des Rückstandes in Sauerstoff und Abkühlung in demselben Gas. Das Gewicht blieb unverändert, wenn es nochmals in Sauerstoff erhitzt und abgekühlt wurde. Bei Versuch 24 kam das Oxyd zur Anwendung, das durch Verbrennen von Urandoxyd bei Versuch 21 erhalten war und die Zusammensetzung $U_3O_{7.95}$ hatte.

	22	23	24
Urano-Uranioxyd	10.000	10.000	10.000 g
Schwefel	1.000	1.000	1.000
Natriumdioxyd	13.	12.8	13.
Wasserwert des Systemes	3075	3047	2867
Temperaturintervall	2.737°	2.757°	2.949°
Wärmetönung	8416	8400	8454
„ von Schwefel	-5270	-5270	-5270
„ von Eisen	-40	-40	-40
„ des freigemacht. Sauerst.	+281	+282	+313
„ von U_3O_8	3387	3372	3467
„ von 1 g U_3O_8	339 cal	337 cal	347 cal

Das letztere Resultat sollte zur Bildung des Endwertes nicht herangezogen werden, da das benutzte Oxyd eine kleine Menge von Dioxyd enthielt. Der Mittelwert der Versuche 22 und 23 ist 338 cal. Für 1 Grammolekel U_3O_8 ergeben sich 285100 cal. Der Versuch 24 zeigt, daß das bei hohen Temperaturen gebildete U_3O_8

sich nicht wesentlich von dem sogenannten grünen Oxyd unterscheidet.

Zusammenstellung der Resultate.

$3\text{U} + 4\text{O}_2 = \text{U}_3\text{O}_8 +$	845.200 cal *
$\text{U} + 3\text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{UO}_4 + 2\text{Na}_2\text{O} +$	341800 *
$3\text{Na}_2\text{O} + 3\text{O} = 3\text{Na}_2\text{O}_2 +$	58200
$\text{U} + 3\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{UO}_4 +$	400000
$\text{UO}_3 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{UO}_4 +$	96100 *
$\text{U} + 3\text{O} = \text{UO}_3 +$	303900 †
$\text{UO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{UO}_4 +$	110900 *
$\text{Na}_2\text{O} + \text{O} = \text{Na}_2\text{O}_2 +$	19400
$\text{UO}_2 + \text{O} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{UO}_4 +$	130300
$\text{UO}_3 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{UO}_4 +$	96100 *
$\text{UO}_2 + \text{O} = \text{UO}_3 +$	34200 †
$3\text{UO}_2 + 2\text{O} = \text{U}_3\text{O}_8 \text{ Mittel} +$	75300 *
höchster Wert +	78100 *
$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{UO}_4 +$	285100 *
$\text{Na}_2\text{O} + \text{O} = \text{Na}_2\text{O}_2 +$	19400
$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O} + 3\text{Na}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{UO}_4 +$	304500
$3\text{UO}_3 + 3\text{Na}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{UO}_4 +$	288300
$\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O} = 3\text{UO}_3 +$	16200 †

* Experimentell bestimmt. † Abgeleitet.

Aus den angeführten Daten sind die folgenden Werte abgeleitet für die Verbrennung mit

	Sauerstoff	Natriumdioxyd
$3\text{U} + 4\text{O}_2$	845 200 cal	895 500 cal
$\text{U} + \text{O}_2$	256 600 „	269 700 „
$3\text{UO}_2 + \text{O}_2$	75 300 „	86 400 „

Die Resultate mit Natriumdioxyd sind 5% höher als die mit Sauerstoff bei den beiden ersten Reaktionen und 11% bei der letzten. Über die Genauigkeit der verschiedenen Zahlen ist folgendes zu sagen: 845200 ist als gut zu betrachten, da es der Mittelwert gut übereinstimmender Zahlen der Verbrennung zweier verschiedener Metallproben mit verschiedenem Sauerstoffgehalt in Sauerstoff ist. Wenn angenommen wird, daß das Oxyd auf dem Metalle UO_2 ist anstatt U_3O_8 , welches als Basis für die Korrektur bei den Versuchen 1—7 angenommen wurde, so wird das Resultat etwas höher. Die Verbrennung von Urandoxyd in Sauerstoff lieferte Ergebnisse, die prozentisch sehr weit, aber nur 9 cal pro Gramm abweichen. Nimmt man den höchsten Wert, so wird $3\text{UO}_2 + \text{O}_2 = 77900$ cal, und hieraus ergibt sich die Zahl für $\text{U} + \text{O}_2 = 255400$ cal. Über

die Zahlen unter Natriumdioxyd ist zu bemerken, daß die Werte 895500 und 269700 cal abgeleitet sind aus Verbrennungen des Metalles, und daß die Korrektion für 2.5% Sauerstoff groß ist, während 86400 abgeleitet ist aus der Verbrennung von UO_2 und U_3O_8 . Es könnte scheinen, daß die Ergebnisse mit Natriumdioxyd nicht zuverlässig sind; aber in früheren Mitteilungen ist gezeigt worden, daß die Methode bei Kohle, Schwefel und Titan Resultate liefert, die mit den Werten, welche man beim Verbrennen in Sauerstoff erhält, eng übereinstimmen. Zum Schluß ist noch zu bemerken, daß sich für die hohen Werte mit Natriumdioxyd keine Erklärung gefunden hat.

New Haven, U. S. A., The Sheffield Chem. Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1912.