

Über die Darstellung von Vanadinmetall.

Von

OTTO RUFF und WALTER MARTIN.

Zu der gleichnamigen Arbeit von WILHELM PRANDTL und
HERMANN MANZ.¹

In der Zeitschrift für angewandte Chemie 25 (1912) 49 haben wir von einer Untersuchung über reines Vanadin berichtet, deren Zusammenfassung wie folgt lautete:

I. Teil. Reduktion des Vanadintrioxyds durch Aluminium. Sie führt mit Sicherheit zu ca. 95—99%igem Metall bei Ersatz eines kleinen Teiles des nötigen Aluminiums durch Kohlenstoff.

II. Teil. Reduktion des Vanadintrioxyds durch Kohlenstoff zu ebenso hochprozentigem Metall bei Verwendung:

a) von Zuckerkohle, mit der das Oxyd zu Stäben geformt erst im elektrischen Vakuumwiderstandsofen bis zum Sintern erhitzt und dann im Lichtbogenofen niedergeschmolzen wird;

b) von Vanadinkarbid, mit dem das Oxyd bei etwa 2000° im Zirkontiegel einfach zusammengeschmolzen wird. (Hier wird auch die Darstellung von reinem Karbid beschrieben.)

III. Teil. Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht und Verbrennungswärme von reinem Vanadin (100%).

a) Reines Vanadin schmilzt bei 1715°.

b) Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Metalles ist bei 18.7° = 5.688; dessen Atomvolumen für $V = 51$ gleich 8.966.

c) Die Verbrennungswärme von 1 g reinem Vanadin zu Vanadin-pentoxyd ist = 2455.9 cal und von 51 g = 125.250 cal.

Auf diese Arbeit nehmen die Herren PRANDTL und MANZ in dreien ihrer Zitate Bezug. Leider beweisen die Zitate, daß einige Bemerkungen unserer Arbeit zu Mißverständnissen Anlaß gegeben haben, welche wir im Einverständnis mit Herrn PRANDTL durch nachstehende Ausführungen zu beseitigen wünschen. Die Mißverständnisse erscheinen veranlaßt durch den oben wiedergegebenen

¹ Z. anorg. Chem. 79 (1912), 209.

I. Teil der Zusammenfassung sowie die folgenden Ausführungen aus der Einleitung unserer Arbeit: „Im Falle eines teilweisen Mißerfolges (bei der Darstellung reinen Metalles) hofften wir, die für die Charakteristik des Vanadins wichtigsten Eigenschaften wenigstens aus denjenigen der mehr oder minder reinen, aber ihrer Zusammensetzung nach genau definierten Metallproben herleiten zu können, welche wir im Laufe unserer Untersuchung erhalten würden.“ Diese Bemerkungen, sowie der Umstand, daß wir etwas weiter unten in der Einleitung im Anschluß an unsere Bestimmungen der Punkte beginnenden Schmelzens und im Anschluß an die aus diesen sich ergebenden Folgerungen hinsichtlich der Ursache des Mißerfolges der verschiedenen Autoren bei der aluminothermischen Darstellung des Metalles (in neuem Absatz) fortfahren: „Ähnlich wie die Schmelzpunkte bestimmten wir auch die Dichten . . .“; veranlassen PRANDTL und MANZ zu folgenden Ausführungen:

„RUFF und MARTIN erhielten teils sauerstoffhaltiges Metall mit höchstens 97.64 % Vanadin, teils karbidhaltiges mit 98.85 % Vanadin. Das von RUFF und MARTIN erhaltene Metall ist nur scheinbar etwas besser als das von PRANDTL und BLEYER dargestellte, weil erstere bei der Berechnung des Vanadiningehaltes die vorhandene unlösliche Schlacke (Al_2O_3), welche das ganze Metall durchsetzt, in Abzug brachten, während letztere nur den wirklich vorhandenen Vanadiningehalt angeben.“ Dann etwas weiter auf derselben Seite: „Die Eigenschaften des reinen Vanadins haben RUFF und MARTIN durch Extrapolation aus den Eigenschaften verschiedener sauerstoff-, kohlenstoff- und schlackenhaltiger Produkte erschlossen.“

Alsdann 2) S. 14 am Schluß, wo es sich um die Verschiedenheiten des spezifischen Gewichtes handelt, das wir einerseits und PRANDTL und MANZ andererseits für Vanadin gefunden haben: „Aus der Abhandlung von RUFF und MARTIN ist nicht zu ersehen, ob sie die gefundenen spezifischen Gewichte ebenso wie die Vanadiningehalte auf schlackenfreies Metall umgerechnet haben; wir haben keine derartige Korrektur angebracht.“

Zu 1): Die Bemerkung der Herren PRANDTL und MANZ kann bei den Unbeteiligten leicht den Eindruck erwecken, als ob wir unsere Zahlen durch Umrechnen zu schönen versucht hätten. Nichts lag uns ferner als dies. Tatsächlich beziehen sich die erwähnten Vanadiningehalte 97.64 % und 98.85 % auf wirklich schlackenfreies Metall; denn sie sind der Tabelle 1 des III. Teiles unserer Arbeit entnommen, zu dessen Einleitung wir schreiben: „Da die

Ermittlung dieser physikalischen Konstanten den Besitz einer möglichst regelmäßigen Reihe von vollständig homogenen, geschmolzenen und wohldefinierten Legierungen zur Voraussetzung hatte, wurden, um sie zu erhalten, in der im II. Teil a) beschriebenen Weise Stäbchen aus Vanadintrioxyd mit steigendem Gehalt an Zuckerkohle hergestellt, gesintert, im Lichtbogen zu Kuppen verschmolzen und analysiert.“¹

Wir haben hier auf die analytisch sichergestellte Reinheit unserer Legierungen ausdrücklich hingewiesen, obwohl allein schon die Art ihrer Darstellung (Herstellung aus reinem Oxyd und Zuckerkohle und Einschmelzen unter einer Vanadinelektrode) jede Verunreinigung ausschloß. Wo wir wie im I. Teil schlackenhaltiges Metall dargestellt haben, haben wir zunächst stets unsere Totalanalysen mitgeteilt, ohne die unlösliche Schlacke in Abzug zu bringen, z. B. S. 51 links oben wie folgt:

„Die Analyse eines solchen Regulus ergab: 94.71 % Vanadin, 1.85 % Kohlenstoff und 3.14 % Aluminiumoxyd (Schlacke), d. h. auf schlackenfreies Metall umgerechnet: 98.08 % V und 1.92 % C.

Eine andere Analyse: 95.29 % Vanadin, 0.63 % Aluminiumoxyd, Rest, Kohlenstoff; bzw. 95.09 % V und 4.11 % C.“

Solches Ergebnis konnte uns 1910 auch ohne die ohne jede Absicht erfolgte Umrechnung recht wohl befriedigen,² da ein besseres oder ebenso gutes Metall unter Verwendung von Aluminium mit etwas Kohle als Reduktionsmittel auf anderem Wege mit Sicherheit damals nicht zu erhalten war. — PRANDTL und BLEYER hatten zuvor einen gleichen Erfolg bei Verwendung von Calcium und Aluminium gehabt; ihr hübsches Verfahren, das Metall mit Aluminium allein im Flußspatschacht zu erschmelzen, war aber noch nicht bekannt.

Zu 2): Daß wir für die Ermittlung der physikalischen Konstanten nur schlackenfreies, homogenes und geschmolzenes Metall verwendet haben, haben wir in unserer Arbeit ausdrücklich hervorgehoben (siehe oben). Trotzdem erscheint es uns richtig, nachstehend

¹ Wir hätten hierbei eben die Probe 8 mit 98.85 % in der Tabelle 1 eigentlich besonders erwähnen müssen, da diese durch Umschmelzen ursprünglich schlackenhaltigen Metalls im Lichtbogen auch gesondert hergestellt worden ist; doch haben wir das auf S. 51 links unten mit der Analyse angegeben, sowie auch daß sie überhaupt kein Aluminium, also auch keine Schlacke enthielt.

² Siehe auch unsere Patentanmeldung vom 16. 7. 1910, ausgelegt am 9. 2. 1911.

Tabelle.

Leg-Nr.	Analyse						Dichtebestimmung					
	m g in 250 ccm	$\frac{1}{10}$ KMnO ₄ auf 50 ccm	Faktor für $\frac{1}{10}$ KMnO ₄	CO ₂ g	V %	C %	m g	P	P ₁	t °	D	
4	0.1840	6.95	0.99752	—	96.46	—	0.7644	77.6070	78.2852	18.7	5.6123	
5	0.2536	—	—	0.0313	—	3.37	0.5714	77.6070	78.0771	18.7	5.6420	
	0.2367	9.05	0.99752	—	97.64	—						
6	—	—	—	C-frei	—	—	0.6638	77.6070	78.1518	18.7	5.5780	
	0.2339	8.65	0.99752	—	94.44	—						
7	0.2866	—	—	0.0568	—	5.41	1.1524	77.6070	78.5463	18.7	5.4080	
	0.3145	10.85	0.99752	—	84.04	—						
8	—	—	—	C-frei	—	—	1.6713	76.1206	77.4959	21.2	5.6470	
	0.5323	20.45	0.99752	—	98.11	—						
9	0.4667	—	—	0.0328	—	1.92	0.3151	77.6070	77.8638	18.7	5.4048	
	0.2112	—	—	0.1432	—	18.50						
	0.4047	—	—	0.2839	—	19.10	—	—	—	—	—	

die ermittelten Daten für die in Tabelle 2 unserer Arbeit erwähnten 6 Proben im einzelnen mitzuteilen.

Wir bezeichnen hierbei mit m die abgewogene Substanzmenge, mit P das Pyknometergewicht + Wasser und mit P_1 das Pyknometergewicht + Substanz + Wasser; jede Probe kam bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes feingepulvert zur Verwendung und wurde im Pyknometer mehrfach sorgfältig evakuiert.

(Siehe Tabelle, S. 62.)

Die Daten werden beweisen, daß bezüglich der Definition der Substanzen alles geschehen ist, was geschehen konnte. Die beiderseitigen Differenzen können deshalb, da wir wohl gleiche Zuverlässigkeit der Bestimmungen voraussetzen dürfen, nur in der Vorgeschichte des Metalles ihre Erklärung finden; unser Metall ist im Lichtbogen an der Spitze von Stäbchen erschmolzen, also außerordentlich rasch abgekühlt worden, dasjenige von PRANDTL und MANZ ist aluminothermisch gewonnen worden. Möglicherweise bilden sich bei solch rascher Abkühlung im Metall mikroskopisch feine Bläschen, die trotz der sorgfältigsten Pulverung, welche wir vorgenommen haben, und trotz des Evakuierens die scheinbare Dichte unserer sämtlichen Legierungen verringert haben. Eine metallographische Untersuchung wird hier wohl Aufklärung bringen können; eine solche war uns früher mangels der hierfür erforderlichen Apparatur nicht möglich.

3. Noch ein drittes Zitat der Herren PRANDTL und MANZ erscheint uns einer Ergänzung bedürftig. Sie schreiben: „RUFF und MARTIN erklären sich die günstige Wirkung des Calciumfluorids nicht so sehr mit der Bildung der Oxyfluoride an sich, als vielmehr mit der durch die verdampfenden Oxyfluoride bewirkten Durchmischung des Reaktionsgemisches.“

Es dürfte hier aber wohl genügen, wenn wir unsere diesbezüglichen Bemerkungen aus der Einleitung zu unserer Arbeit hier einfach wiedergeben. „Für die aluminothermische Reduktion der Oxyde ist die Tatsache, daß das reine Vanadin niedriger schmilzt, als seine Legierungen mit Vanadinoxid oder Vanadinkarbid ein ebenso günstiger wie gefährlicher Umstand. Indem das Vanadin neben seinem Oxyd auch Aluminium löst, führt die Reduktion immer nur dann zu sauerstofffreiem Metall, wenn eine der Sauerstoffmenge mindestens äquivalente Aluminiummenge mit in den Regulus geht, und nur dann zu reinem Metall, wenn die genau äquivalente Aluminiummenge Verwendung findet, und der Umsatz quantitativ erfolgt. Da das Vanadin-

pentoxyd im Gegensatz zu den niederen Oxyden sich im Vanadin nicht löst und schon wenig über 500° schmilzt, geht es leicht als solches in die Schlacke; es führt die Reduktion des Vanadinpentoxyds mit Aluminium ohne besondere Maßnahmen deshalb weniger sicher zum Ziele, als diejenige des Vanadintrioxyds.

Es unterliegt für uns, nach den Beobachtungen von KOPPEL und KAUFMANN und von PRANDTL und BLEYER aber keinem Zweifel, daß sich auch das Vanadinpentoxyd mit Sicherheit zu nahezu reinem Metall reduzieren läßt, wenn man das Inlöslichwerden des Vanadinpentoxyds als solches in die Schlacke während der Reduktion möglichst verhindert und für gutes Durchrühren des niederschmelzenden Reaktionsgemisches Sorge trägt. In dem ersterwähnten Sinne scheint der teilweise Ersatz des Aluminiums durch Kohlenstoff zu der Aluminium-Vanadinpentoxydmischung zu wirken; — — — Mehr im zweiten Sinne dürfte der von PRANDTL und BLEYER vorgeschlagene Flußspatzusatz wirken; derselbe veranlaßt durch die Erniedrigung der Schmelztemperatur der Schlacke und durch Vergasung des vorübergehend und immer wohl nur in kleiner Menge auftretenden Vanadinoxyfluorids eine innige Durchmischung des Reaktionsgemisches, die für die Vervollständigung des Prozesses notwendig ist. Möglicherweise wird diese Wirkung dann noch durch ein besonderes Lösevermögen des Flußspates für die Bestandteile des Reaktionsgemisches bzw. für noch unbekanntes Zwischenprodukte aus den beiden Reaktionsteilnehmern unterstützt.“

Daraus geht wohl zur Genüge hervor, daß für uns die Durchmischung des Reaktionsgemisches nur eines von verschiedenen Momenten ist. PRANDTL selbst hat festgestellt, daß die sich bildenden Oxyfluoride — wahrscheinlich handelt es sich um das von uns dargestellte VOF_3 — bei der in Betracht kommenden Temperatur gasförmige Substanzen sind; eine solche Durchmischung wird durch sie also jedenfalls veranlaßt, einerlei ob sie schließlich für den Reaktionsverlauf von Bedeutung ist oder nicht.

Danzig, Kgl. Techn. Hochschule, Anorg. u. elektrochem. Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1912.
