

Mittheilung aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium
der Königl. Technischen Hochschule München.

Ueber die Reduction von Metalloxyden mit Hülfe
von Ceritmetallen;

von *L. Weiss* und *O. Aichel*.

(Eingelaufen am 11. November 1904.)

Wenn es sich darum handelt, ein Metalloxyd mit Hülfe eines anderen Metalles oder sonstigen Elementes zu reduciren, dann ist für den Erfolg in erster Linie die Grösse der Verbrennungswärme massgebend, welche bei der Vereinigung der beiden in Betracht kommenden Elemente mit Sauerstoff auftritt. Nur in den Fällen, bei welchen die Verbrennungswärme des Reductionsmittels grösser ist als diejenige des zu reducirenden Elementes, kann überhaupt eine Reduction stattfinden. Je grösser dieser Vorrath an Wärmeüberschuss des Reductionsmittels ist, in um so höherem Maasse ist es geeignet zur Darstellung von Metallen mit geringerer Verbrennungswärme. Wie man aus einer von C. Matignon¹⁾ zusammengestellten Tabelle der Verbrennungswärme der hier in Betracht kommenden Elemente ersieht, mussten insbesondere Aluminium und Magnesium für den beabsichtigten Zweck am meisten Aussicht auf Erfolg versprechen.

Verbrennungswärme, bezogen
auf 1 Atom Sauerstoff

| | |
|----|-----------|
| Mg | 145,5 Cal |
| Li | 145,0 „ |
| Ca | 145,0 „ |
| Sr | 131,2 „ |
| Al | 131,2 „ |
| Na | 100,9 „ |
| K | 98,2 „ |

¹⁾ Le Moniteur Scientif. 1900, Livr. 702, 353.

Verbrennungswärme, bezogen
auf 1 Atom Sauerstoff

| | |
|-----------|----------|
| Rb | 95,5 Cal |
| Si | 90,9 „ |
| Mn | 90,0 „ |
| Zn | 84,8 „ |
| P | 73,1 „ |
| Sn | 70,7 „ |
| C (zu CO) | 68,2 „ |

u. s. w. u. s. w.

Und in der That sind denn auch Magnesium und Aluminium zur Reduction von Metalloxyden häufig angewandt worden, hauptsächlich in den Fällen, in welchen die Wirkung des Kohlenstoffs, unseres billigsten Reductionsmittels, nicht ausreichte, oder wenn besonderes Gewicht auf die Gewinnung möglichst kohlenstofffreier Metalle gelegt wurde.

Wir möchten hier nur kurz verweisen auf die älteren Arbeiten der Brüder Tissier und Deville²⁾, von Beketoff³⁾, Wöhler⁴⁾, Mallet⁵⁾, Greene und Wahl⁶⁾, Güntz und Masson⁷⁾, Moissan⁸⁾ und Frank⁹⁾.

Die schönsten Resultate erzielte H. Goldschmidt¹⁰⁾ mit Aluminiumpulver; ihm gelang es, metallisches Chrom und Mangan in sehr grosser Reinheit und in regulinischem Zustande herzustellen; ausserdem konnte er eine grosse Anzahl hoch-

²⁾ Compt. rend. **43**, 1187.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 1860, 110, 374; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 424 (1888); Zeitschr. f. Chem. 8. Jahrg., 378.

⁴⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 1860, 113, 248.

⁵⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 1877, 186, 158 und 1878, 190, 62.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, Ref. 980 (1888).

⁷⁾ Compt. rend. 1897, 124, 187.

⁸⁾ Compt. rend. 1896, 122, 1301, 1302.

⁹⁾ Chemiker-Zeitung 1898, 236.

¹⁰⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 301, 19; Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 494; **7**, 935; Schilling's Journ. f. G. u. W. 1901, 26, 44 und 1902; Phys. Zeitschr. 4 Nr. 5 u. 6, Seite 166 u. 194; Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 821.

schmelzender Legirungen gewinnen¹¹⁾. Die Versuche Goldschmidt's unterscheiden sich von jenen der oben genannten Forscher principiell dadurch, dass das Reductionsgemisch nicht von *aussen* erwärmt und dadurch zur Entzündung resp. Reaction gebracht wird, sondern dass die Reaction von *einem* Punkte aus eingeleitet wird; die Reactionswärme sorgt ohne Weiteres für die Fortpflanzung des Prozesses auf den ganzen Tiegelinhalt und in wenigen Secunden sind mehrere Kilogramme der Gemische reducirt.

Weniger häufig als Aluminium wurde metallisches Magnesium verwendet. Hier ist eigentlich nur Cl. Winkler¹²⁾ zu nennen, der mit Hilfe desselben Verbindungen von fast sämtlichen Elementen zu reduciren versuchte. Es gelang ihm auf diesem Wege auch Aluminiumoxyd zu reduciren. Winkler führte seine Versuche meist durch Erhitzen im Wasserstoffstrome aus. — Eugen Tornow in Frankfurt a. M. konnte metallisches Uran aus Uranfluorid mit Magnesium in regulinischem Zustande gewinnen und Greene und Wahl¹³⁾ stellten Mangan dar.

Wenngleich die höhere Verbrennungswärme Voraussetzung für eine Reduction überhaupt ist, so sind doch noch einige andere Eigenschaften des Reductionsmittels von hervorragender Bedeutung, welche insbesondere bei der Darstellung sehr hoch schmelzender Metalle in *regulinischem Zustande* den Erfolg günstig oder ungünstig beeinflussen können. Es ist in vielen Fällen gar nicht schwierig, ein Metall in pulverförmigem Zustande herzustellen, während es häufig ausserordentliche Schwierigkeiten bereitet, einen blasen- und schlackefreien Regulus zu erhalten. Die Abscheidung des Metalles in regu-

¹¹⁾ Ueber die Theorie der Reductionen mittelst Aluminium siehe Kupelwieser, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenbau **47**, Nr. 12.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 44, 120, 772, 2642 (1890); **24**, 873, 1966 (1891).

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 980.

linischem Zustande wird nun auch befördert, wenn das bei der Reduction sich bildende Oxyd einen möglichst tiefen *Schmelzpunkt* besitzt, so dass die specifisch schwereren Metallpartikelchen leicht durchsaigern und sich am Boden des Tiegels zu einem Regulus vereinigen können. Ausserdem ist die *Entzündungstemperatur* des Reductionsmittels von Wichtigkeit. Es ist dies wesentlich für die Einleitung des Processes und die Schnelligkeit der Reactionsfortpflanzung. Schliesslich kann noch der Fall eintreten, dass das zur Reduction angewendete Metall sich beim Pulverisiren oder Abdrehen zu Spähnen mit den Luftbestandtheilen verbindet unter Bildung von Oxyd, Nitrid, Hydrat oder Hydrür, Verbindungen, welche auf jeden Fall die Reductionsfähigkeit erniedrigen, oder bei der Reduction Gase freimachen, welche sich mit dem darzustellenden Metalle vereinigen oder aber durch plötzliches Entweichen den Tiegelinhalt explosionsartig umherschleudern.

Wenn es nun gelingt, ein Metall zu finden, welchem all' diese Eigenschaften, also vor allem sehr grosse Verbrennungswärme, verhältnissmässig niedriger Schmelzpunkt seines Oxyds, leichte Entzündlichkeit und Beständigkeit zukommen, so würde man von demselben erwarten dürfen, dass es vorzüglich geeignet wäre zur Reduction schwer zerlegbarer Oxyde, um Metalle in regulinischem Zustande darzustellen.

Die Untersuchung der seltenen Erdmetalle, welche Herr Professor Muthmann¹⁴⁾ in Gemeinschaft mit dem Einen von uns kürzlich ausführte, hat nun ergeben, dass denselben zum Theil die oben erwähnten Eigenschaften in hervorragender Weise zukommen. Die *Verbrennungswärme* der Ceritmetalle kommt jener des Magnesiums sehr nahe und einige der *Elemente übertreffen* sogar in dieser Hinsicht das Magnesium. Die höchste Verbrennungswärme wurde gefunden für das sogenannte „*Mischmetall*“; es ist dies eine Legirung sämmtlicher Cerit- und Yttermetalle, wie dieselben in den Abfällen der Thoriumnitrat-

¹⁴⁾ Muthmann und Weiss, diese Annalen **331**, 1.

fabriken in Form von Oxyden enthalten sind. Dieses Mischmetall (in der Folge mit M bezeichnet) besteht aus etwa 45 pC. Cer, 20 pC. Lanthan, 15 pC. Didym und circa 20 pC. anderer Metalle (Samarium, Erbium, Gadolinium und Yttrium u. s. w.). Den hohen Werth seiner Verbrennungswärme verdankt das Mischmetall seinem Gehalt an Lanthan und Didym, sowie den nicht unbeträchtlichen Mengen (circa 20 pC.) Samarium, Gadolinium und Yttrium, von welch' letzteren die Bildungswärmen, die sehr hoch liegen müssen, noch nicht bestimmt worden sind. Wir geben hier eine Zusammenstellung der früher gefundenen Werthe.

| 1 g entwickelt | | Bildungswärme | |
|----------------|------------|---------------|------------------------|
| | | pro ein Mol. | pro ein At. Sauerstoff |
| Mischmetall | 1655,5 cal | 535,9 Cal | 157,6 Cal |
| Lanthan | 1062,1 „ | 444,7 „ | 148,2 „ |
| Neodym | 1506,1 „ | 435,1 „ | 145,0 „ |
| Magnesium | 5870,8 „ | 143,0 „ | 143,0 „ |
| Praseodym | 1466,8 „ | 412,4 „ | 137,4 „ |
| Aluminium | 7140 „ | 385,6 „ | 128,6 „ |
| Cer | 1603,2 „ | 224,6 „ | 112,2 „ |

Ein grosser Vorzug des Mischmetalles vor Aluminium und insbesondere vor Magnesium besteht in der verhältnissmässig leichten Schmelzbarkeit seines Oxydes, das bei Reductionen entsteht. Die ungünstigen Resultate, welche man mit Magnesium in den meisten Fällen erzielte, sind unstreitig auf den ausserordentlich hohen Schmelzpunkt seines Oxydes zurückzuführen. Da die Verbrennungswärme des Magnesiums höher ist als jene des Aluminiums, so sollte man erwarten, dass ersteres auch den besseren Effect geben würde, indessen ist der Schmelzpunkt der Magnesia viel höher als jener des Aluminiumoxydes und die Folge hiervon ein günstigerer Erfolg bei Verwendung von Aluminium. Nach unseren Erfahrungen verhält sich auch Calcium genau so wie Magnesium, was hauptsächlich auf die Unschmelzbarkeit des Calciumoxydes zurückzuführen ist.

Eine weitere vortheilhafte Eigenschaft des Mischmetalles ist seine niedrige Entzündungstemperatur; dieselbe liegt bei circa 150°. Daraus folgt, dass sich Reductionsgemische leichter entzünden lassen als im Falle des Aluminiums und — was sehr wichtig ist — dass sich die Reaction in ausserordentlich kurzer Zeit auf den ganzen Tiegelinhalt ausdehnen muss, die Wärmecentration also sehr bedeutend sein wird. Aluminium, Magnesium und Calcium verbrennen erst bei sehr viel höherer Temperatur.

Ein Nachtheil des Mischmetalles gegenüber Aluminium und Magnesium ist der, dass es sich nicht in fein pulverige Form bringen lässt; es ist sehr dehnbar und lässt sich sehr gut walzen und zu Draht ausziehen; wir haben bei den Reductionsversuchen von seiner Eigenschaft, sich leicht in Spähnen abdrehen zu lassen, Gebrauch gemacht; es wurden auf der Drehbank Spähne von etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ mm Dicke hergestellt, wobei man nur darauf zu achten hat, dass dieselben sich nicht entzünden, was am Sichersten vermieden wird, wenn man die Spähne nicht zu dünn macht und die Drehbank langsam laufen lässt. Diese Spähne halten sich an der Luft nicht besonders gut, sie bekommen schon nach wenigen Minuten Anlauffarben (bronzeähnlich) und verderben nach mehreren Tagen vollständig, indem sich ein Gemisch von Oxyden und Nitriden bildet. Einige dieser Metalle, am stärksten Lanthan, nehmen schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff aus der Luft auf. Man muss derartige Spähne also bald nach der Herstellung zu Reductionen verwenden. In compacten Stücken hält sich das Mischmetall monatelang. Wenn es in dieser Beziehung auch hinter Aluminium und Magnesium zurückstehen muss, so ist es doch noch genügend haltbar, immer noch besser als Calcium, welches von den Wasserdämpfen der Luft ziemlich energisch zersetzt wird.

Bezüglich der Darstellung der Ceritmetalle und seiner Eigenschaften sei auf die hierüber bereits publicirten älteren Arbeiten¹⁵⁾ verwiesen.

Zur Entzündung der Reductionsgemische wurde ein trocknes Gemenge von 40 Theilen Baryumsuperoxyd, 7 Theilen Kaliumchlorat und 10 Theilen Aluminiumstaub verwendet. Die Reactionsproducte waren niemals baryum- oder aluminiumhaltig. Die Reductionen wurden ausgeführt in hessischen Tiegeln, welche mit einer Magnesiaausfütterung versehen waren; dieselben bewährten sich vorzüglich und können fünf bis sechs Mal hintereinander benutzt werden.

*Reduction der Oxyde von Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom,
Molybdän, Wolfram und Uran.*

Die Oxyde der meisten dieser Metalle werden schon von Aluminium reducirt, einige von ihnen geben dabei freilich Legirungen, bei anderen findet keine Abscheidung in regulinischer Form statt.

Eisenoxyd (Fe_2O_3). Schon ein Gemenge von nur 1 g Eisenoxyd-Mischmetall reagirt im Reagensglase erhitzt momentan explosionsartig unter lebhafter Feuererscheinung und Umherschleudern der Masse. Eine gleich grosse Menge Eisenoxyd und Aluminiumgries, der etwa der Grösse der Spähne des Mischmetalles entspricht, ist auf diese Weise überhaupt nicht zur Reaction zu bringen. Nimmt man die Reaction im Tiegel vor durch Entzündung mittelst der erwähnten Zündmischung, so ist die Reaction mit geringen Gewichtsmengen schon eine ganz ausserordentlich heftige, begleitet von hellster Feuererscheinung und lebhaftem Funkenregen, während die Massen im Innern des Tiegels bei grellster Weissgluth sich in Fluss befinden. Das Ceritoxyd schmilzt glatt zu einer braunen Masse zusammen. Der Eisenregulus ist, wenn Mischmetall nicht im Ueberschuss verwendet wurde, völlig frei von Cermetallen.

¹⁵⁾ Diese Annalen **320**, 231 (1901); **325**, 261 (1902); **331**, 1.

Nickeloxyd (NiO). Genau wie bei Eisenoxyd; die Reaction ist mindestens ebenso heftig. Product: silberweisses, ductiles, cerfreies Nickelmetall in Form eines Regulus.

Kobaltoxyd (CoO). Wie Nickel. Regulus frei von Ceritmetallen.

Manganoxyduloxyd (Mn₃O₄). Etwas weniger heftige Reaction. Der Regulus ist frei von Cer; er zeigt *keine* Anlaufarben, ist vielmehr rein weiss. Das mittelst Aluminium dargestellte Mangan ist bekanntlich ausgezeichnet durch seine schönen Anlaufarben.

Chromoxyd (Cr₂O₃). Aeusserst heftige Reaction. Ein Gemenge von 2 g über der Gasflamme erhitzt liefert schon einen Regulus. Bei grösseren Mengen verläuft die Reduction quantitativ. Das Metall ist von prächtig rein weisser Farbe und glänzend, wie es ja auch nach dem Goldschmidt'schen Verfahren, wenn auch nur bei Anwendung grösserer Mengen erhalten werden kann; es ist frei von fremden Bestandtheilen. Analyse: Metall in Salzsäure gelöst, das Chrom nach bekannter Methode als Oxyd Cr₂O₃ bestimmt.

Angewandt: 0,2115 g Chrom, gefunden 0,2117 g, d. i. 100,09 pC. Chrom.

Molybdänsäure (MoO₃). Moissan¹⁶⁾ stellte im elektrischen Ofen fast völlig reines Molybdän dar. v. Uslar¹⁷⁾ und Debray¹⁸⁾ erhielten dasselbe nur in Spuren bezw. stark mit Kohlenstoff (4—5 pC. C)¹⁹⁾ verunreinigt. Stavenhagen²⁰⁾ und Frank²¹⁾ erhielten nur Aluminiumlegirungen. Goldschmidt stellt nach seiner Methode Molybdän her, welches nur Spuren von Aluminium (und Eisen) enthält.

¹⁶⁾ Moissan, Der elektrische Ofen.

¹⁷⁾ Wöhler und v. Uslar, Ann. d. Chem. u. Pharm. **94**, 255.

¹⁸⁾ Compt. rend. **66**, 702 und 732.

¹⁹⁾ Ladenburg, Handw. d. Chem. VII, 348.

²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1899, 3065 und 1902, 909.

²¹⁾ Chemiker-Zeitung 1898, 236.

Mit Hülfe des Mischmetalles gelang es uns nun vollkommen reines Molybdän in geschmolzenem Zustande darzustellen. Man mischt entsprechend der Gleichung:



Von diesem Gemenge wurden 70 g auf einmal abgebrannt. Die Wirkung ist sehr heftig. Das Molybdän wurde jedoch nicht in einem einzigen Regulus erhalten, sondern in Kugeln bis zu 5 mm Durchmesser von *silberweisser* Farbe und krystallinischem Bruch. Eine dieser Kugeln wurde analysirt; man löste das Metall in Königswasser, übersättigte mit Ammoniak leitete bei 100° Schwefelwasserstoff ein. Die dunkelrothe Lösung des Ammoniumsulfomolybdates wurde mit Salzsäure zersetzt und das Sulfid im Wasserstoffstrome zu Sulfür reducirt.

Angewandt 0,0858 g, gefunden 0,0857 g, entsprechend 99,93 pC. Mo.

Das Metall ist nicht magnetisch, wie Verdet²³⁾ berichtet. Im Uebrigen stimmen die Eigenschaften der Hauptsache nach mit den von Moissan²⁴⁾ angegebenen überein.

Die schwarze Masse, in welche die Metallkugeln eingebettet waren, wurde ebenfalls analysirt; sie enthielt 77,75 pC. Mischmetall und 3,35 pC. Molybdän, so dass 18,90 pC. für Sauerstoff bleiben. Die Schlacke stellt demnach ein mit geringen Mengen von Molybdänoxyd verunreinigtes Mischoxyd dar.

Ist in dem Reductionsgemenge Mischmetall im Ueberschuss vorhanden, so erhält man Legirungen desselben mit Molybdän.

Wolframsäure (WO_3). Wolframmetall in reinem und regulinischem Zustande herzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen, und auch wir konnten es mit Hülfe des Mischmetalles nicht erhalten.

²²⁾ Ausser MO_2 entsteht auch sehr viel M_2O_3 , nimmt man ein Atomgewicht von 140 an, so genügt es, nur auf MO_2 zu berechnen.

²³⁾ Ladenburg, Handw. d. Chem. VII, 349.

²⁴⁾ Moissan, Der elektrische Ofen.

d'Elhujas, Zettnow²⁵⁾ und Filsinger²⁶⁾ stellten kohlenstoffhaltiges Metall dar; in der Eisenindustrie wird stark kohlenhaltiges Metall im Grossen dargestellt und verwendet. Berzelius²⁷⁾ reducirte Wolframsäure mit Wasserstoff und erhielt ein zinn- bis stahlgraues Pulver. Auch mit Natrium²⁸⁾ wurde Wolframsäure reducirt. Moissan²⁹⁾ erhielt eine Aluminiumlegirung, ebenso Stavenhagen³⁰⁾. Das von Kupelwieser³¹⁾ hergestellte Metall war kohlefrei, enthielt aber wahrscheinlich Aluminium. Auch Goldschmidt³²⁾ erhielt kein reines Metall (spec. Gew. 14,5).

Mit Hülfe des Mischmetalles lässt sich Wolframsäure vollkommen reduciren, doch gelingt es nicht, das Wolfram in Form eines Regulus zu gewinnen. Die Reaction ist eine recht heftige. Das Reactionsproduct von drei Versuchen bestand aus einer muscheligen schwarzen, gepulvert braunen Masse, die auf angeschliffener Fläche von silberweissen Flittern vollkommen durchsetzt erscheint; diese waren jedoch zu klein, um eine quantitative Analyse auszuführen. Die qualitative Prüfung ergab Abwesenheit von Ceritmetallen. Die Schlacke hatte die Zusammensetzung: 32,85 pC. Wolfram und 56,48 pC. Ceritmetalle, sodass 11,67 pC. Sauerstoff bleiben.

Würde man mit grösseren Substanzmengen arbeiten, etwa mit 1 kg, so würde man höchstwahrscheinlich Wolfram in *einem* Regulus erhalten. Sobald grössere Mengen Mischmetall zur Verfügung stehen, soll dieser Versuch ausgeführt werden.

Uranoxyd. Moissan³³⁾ stellte durch Reduction mit Alu-

²⁵⁾ Poggendorff's Annalen **111**, 16.

²⁶⁾ Chem. Ind. 1878, 229.

²⁷⁾ Poggendorff's Annalen **4**, 147; **8**, 267.

²⁸⁾ Ladenburg, Handw. d. Chem. **XIII**, 236.

²⁹⁾ Compt. rend. **122**, 1301, 1302 (1896).

³⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1899, 1515 und 1902, 909.

³¹⁾ Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenb. **XLVII**, Nr. 12.

³²⁾ Phys. Zeitschr. **4**, Nr. 5 u. 6 und Vortrag, gehalten 1903 auf d. Congr. für angewandte Chemie zu Berlin.

³³⁾ Compt. rend. **122**, 1301 (1896).

minium eine Aluminiumlegirung her und ferner ein stark kohlenstoffhaltiges (5—13 pC.) Uran im elektrischen Ofen. Tornow erhielt regulinisches Uran durch Erhitzen von Uranfluorid mit Magnesium in einem verschlossenen eisernen Topfe.

Das aus Uranylнитrat durch Glühen erhaltene Oxyd giebt mit dem Mischmetall schon bei Anwendung von nur 1 g Mischung über der Bunsenflamme erhitzt eine heftige Reaction. Man erhält jedoch nicht geschmolzenes Metall, auch nicht bei Anwendung grösserer Substanzmengen (58 g UO_3 + 42 g M), sondern stets nur ein schwarzes Pulver.

Reduction der Pentoxyde von Vanadium, Niob und Tantal.

Bisher war es nicht gelungen, diese Metalle in reinem und regulinischem Zustande zu gewinnen. Da diese interessanten Körper, besonders Vanadin und Niob, mit Hülfe des Mischmetalles auf sehr elegante Weise dargestellt werden können, so soll deren Gewinnung etwas ausführlicher besprochen werden.

Vanadin. Die ersten Versuche, reines Vanadin herzustellen, stammen von Roscoe³⁴⁾, welcher Dichlorid im Wasserstoffstrome reducirte; er erhielt auf äusserst umständliche Weise ein glänzendes, hellgraues Pulver, welches indessen noch bis 1,3 pC. Wasserstoff enthielt

Johnston³⁵⁾ erhielt, wie Roscoe nachwies, ein Silicid beim Erhitzen von Vanadinpentoxyd mit Kohle im Silicattiegel.

Mit Hülfe von Aluminium versuchte dann Moissan³⁶⁾ aus dem Pentoxyd das Vanadin zu isoliren, wobei er eine Legirung von Aluminium und Vanadin erhielt.

Auch Héroult³⁷⁾ verwandte Aluminium und stellte fest, dass dasselbe das Vanadinpentoxyd leicht reducirt und zwar in der Weise, dass dabei nach und nach die niedrigeren Oxy-

³⁴⁾ Roscoe, Phil. Trans. Roy. Soc. **158**, I, 1 und **159**, II, 689 und **160**, II, 317, diese Annalen Suppl. **6**, 77; **7**, 70 und **8**, 95.

³⁵⁾ N. Edinb. Journ. of sc. **5**, 166, 318.

³⁶⁾ Compt. rend. **122**, 1301 und 1302 (1896).

³⁷⁾ Bullet. d. l. soc. d'Encouragement 1896, 904.

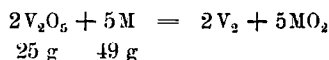
dationsstufen V_2O_4 , V_2O_3 , V_2O_2 entstehen; die Reduction bleibt beim Suboxyd V_2O_2 stehen.

Goldschmidt³⁸⁾ gelangte ebenfalls nur bis zum Suboxyd, welches als solches von Hittorf³⁹⁾ erkannt wurde; es war anfänglich mit dem Metall verwechselt worden.

Mit Hülfe des Mischmetalles gelingt es nun ausserordentlich leicht, metallisches Vanadin in geschmolzenem Zustande rein zu erhalten.

Das Vanadinpentoxyd, welches man am besten durch Erhitzen von Ammoniumvanadat herstellt, reagirt mit dem Mischmetall nur verhältnissmässig schwach, wenn man kleine Mengen des Gemisches (1 g) über der Bunsenflamme erhitzt; es findet nur ein Durchglühen der Masse statt. Das Product ist von dunkler Farbe, ohne metallisches Aussehen, löst sich in Salpetersäure mit blauer Farbe auf und giebt, in die Flamme gestreut, lebhafte Funken, was die Anwesenheit von Metall kundgiebt.

Zu einer Reaction in etwas grösserem Maassstabe im Magnesiatiegel wurde entsprechend der Gleichung gemischt:



Die Reaction verlief heftiger, als sie bei irgend einem der vorhergehenden Versuche beobachtet werden konnte; sie ging momentan nach der Entzündung vor sich, dem Tiegel entwich ein mächtiger Funkenregen, die Schlacke wurde im geschmolzenen Zustande zum Theil herausgeschleudert, während im Innern des Tiegels die Reactionsmasse bei hellster Weissgluth vollständig zum Schmelzen kam. Beim Zerschlagen der erkalteten Masse zeigte sich ein einheitlicher Regulus eines silberweissen Metalles von über 10 g Gewicht; theoretisch hätte man 14 g Metall erhalten sollen, doch ist dieser Verlust wohl auf Rechnung der allzuheftigen Reaction zu setzen.

³⁸⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, Nr. 36, 321.

³⁹⁾ Phys. Zeitschr. IV. Jahrg. Nr. 5 u. 6, 166 u. 194.

Eigenschaften. Der Regulus zeichnete sich besonders dadurch aus, dass seine Oberfläche aus scharfen, deutlichen Krystallen des hexagonalen Systems bestand, welche verzwilligte Rhomboëder vorstellten. Auch dies ist ein Beweis der Zugehörigkeit des Vanadins zur Gruppe des Arsens, Antimons und Wismuths, die ebenfalls in Rhomboëdern krystallisiren.

Die *Härte* des metallischen Vanadins übersteigt die irgend eines anderen Metalles; sie beträgt über 7, so dass es weder vom härtesten Stahl noch Quarz geritzt wird. Man kann es am Carborundrade schleifen, wobei letzteres stark angegriffen wird. Die angeschliffene Fläche ist blendend weiss, ausserordentlich politurfähig und besitzt einen prachtvollen Glanz, welcher auch nach wochenlangem Liegen in der Laboratoriumsluft keine Trübung erfährt.

Vanadin ist ziemlich spröde, es zeigt keine magnetischen Eigenschaften.

Was seine chemischen Eigenschaften anbelangt, so löst sich das Vanadin weder in verdünnter noch concentrirter Salzsäure auf, Flusssäure löst es nur in der Hitze zu einer grünen, concentrirte Schwefelsäure in der Hitze zu einer grüngelben Flüssigkeit, während verdünnte Schwefelsäure ohne Einfluss bleibt. Verdünnte und concentrirte Salpetersäure bewirken schon in der Kälte lebhafte Lösung unter Grünfärbung. Königswasser greift das Vanadin ausserordentlich heftig unter Auflösung an. Bromwasser löst nicht, auch Kalilauge ist ohne Einwirkung. Von schmelzenden Alkalien, Soda, Salpeter wird es zu den betreffenden Vanadaten oxydirt; an der Luft erhitzt, geht es in Pentoxyd über.

Analyse des Vanadins. Um für die Reinheit des Metalles zahlenmässige Beweise zu erbringen, wurde dasselbe quantitativ analysirt, nachdem sich qualitativ keine Fremdkörper nachweisen liessen. Der einfachste Weg, das Vanadin an der Luft zu erhitzen und aus der Sauerstoffaufnahme einen Rückschluss auf die vorhandene Menge des Metalles zu ziehen, scheiterte an der Zähflüssigkeit des entstehenden Pentoxydes, welches

das Metall umschliesst und den Sauerstoffzutritt verhindert. Unbrauchbare Resultate erhält man auch beim Eindampfen der salpetersauren Lösung und Wägen des Vanadins als Pentoxyd, da sich hierbei offenbar auch niedrige Oxyde bilden. Auch die am meisten geübte Methode der Bestimmung des Vanadins durch Fällen als Ammoniumvanadat und Verglühen dieses zu Pentoxyd gab keine einwandfreien Resultate: das Abtreiben des Chlorammons ist ohne einen Verlust an Substanz gar nicht ausführbar. In der Literatur findet sich ferner noch die Fällung als Mercurovanadat angegeben, sowie die Bestimmung des Vanadins durch Zersetzung des Ammonsulfovandates durch Salzsäure und Verglühen des erhaltenen Sulfides zu Pentoxyd. Auch hier waren die Resultate nicht befriedigend.

Zur Bestimmung des Vanadins in Stählen werden in der Technik titrimetrische Methoden mit Erfolg angewandt, und eine erst kürzlich publicirte Methode⁴⁰⁾ lieferte ganz vorzügliche Werthe.

Man löst zu diesem Zwecke das Metall in verdünnter Salpetersäure auf, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und raucht auf dem Sandbade ab, bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entweichen. Man versetzt nach dem Erkalten zur Reduction mit Salzsäure (spec. Gew. 1,2) und dampft wieder ein, welch letztere Operation man dreimal wiederholen muss. Nun setzt man in der Kälte wieder einige Cubikcentimeter Salzsäure und vorsichtig noch circa 10 ccm concentrirte Schwefelsäure zu. Auf dem Sandbade treibt man nun alle Salzsäure fort und verdünnt das erhaltene Vanadylsulfat auf circa 500 ccm.

Das Vanadylsulfat wird nun mit Kaliumpermanganat bei circa 60° titirt.

Angewandt: 0,2062 g Vanadin in 500 ccm Lösung; hiervon 20 ccm

= 0,0082 g Vanadin.

Gefunden 0,0082 g Vanadin.

⁴⁰⁾ Emil Campagne, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, Nr. 12, 3164.

Die Methode wurde verschiedene Male ausgeführt und ergab stets ganz genaue Resultate.

Das durch Ceritmetalle dargestellte Vanadin ist also vollständig rein.

Die weitere Untersuchung des Vanadinmetalles ist im Gange.

Niob. Blomstrand⁴¹⁾ erhielt fast reines Metall als spiegelnden, metallgrauen Ueberzug durch Erhitzen des Chlorides im Wasserstoffstrome. Roscoe⁴²⁾ erkannte den Wasserstoffgehalt als sehr gering (nur 0,27 pC.), als er die stahlgraue Kruste noch mehrmals im Wasserstoffstrome erhitzte. Früher schon hatten H. Rose⁴³⁾ und Hermann versucht, das freie Element durch Reduction des Oxyfluorides mit Natrium zu erhalten, doch erwies sich das Product nach Untersuchungen von Delafontaine⁴⁴⁾ als Nioboxydul. Versuche, das Kaliumniobfluorid mit Zink, Eisen oder Magnesium auf Niob zu verarbeiten, blieben erfolglos. Es gelang dann Goldschmidt⁴⁵⁾ Niobpentoxyd mittelst Aluminium zu reduciren, doch war das Product nach einer Privatmittheilung an Herrn Prof. Muthmann aluminiumhaltig.

G. Krüss und L. F. Nilson⁴⁶⁾ erhielten beim Zusammenschmelzen von Natrium mit Kaliumniobfluorid eine Substanz, welche bestand aus 77,5 pC. Niobwasserstoff, 21,53 pC. Niobsäure und 0,97 pC. Eisenoxyd.

Völlig reines Niob erhält man mit Hülfe des Mischmetalles. Die zur Reduction verwendete Niobsäure war vollkommen frei von Tantalsäure. Herr Prof. Muthmann hatte dieselbe hergestellt und stellte sie uns zur Verfügung. Das specifische Gewicht dieser Niobsäure betrug 4,4782.

⁴¹⁾ Acta Univ. Lund 1864.

⁴²⁾ Chem. News **37**, 25.

⁴³⁾ Ladenburg, Handw. d. Chem. VIII, 125 und Poggendorff's Annalen **90**, 456.

⁴⁴⁾ Jahresber. d. Chem. 1866, 205.

⁴⁵⁾ Phys. Zeitschr. 4. Jahrg., Nr. 5 u. 6, 166 u. 194.

⁴⁶⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 391—395.

Man mischte 15 g der Niobsäure mit 19,4 g Mischmetall und entzündete das Gemisch mit der bekannten Zündmasse. Es trat eine lebhaftere Reaction ein, wenn auch nicht so heftig wie bei der Reduction von Vanadinsäure. Nach dem Erkalten der Masse zeigte sich in der gelbbraunen Ceritoxyschlacke ein prächtiger Regulus, der nur einzelne kleine Poren in seinem Innern aufwies. Die Reaction verlief fast quantitativ.

Eigenschaften. Das regulinische Niob zeigte keinerlei Anzeichen von Krystallisation, auch nicht ein zweiter Regulus von 20 g Gewicht. Es erreicht fast die Härte des Vanadins, auch von härtestem Stahl wird es nicht angegriffen. Es ist spröde, besitzt auf der Bruchfläche eine rein silberweisse Farbe, während auf einer angeschliffenen Fläche, deren Glanz ein prächtiger und bleibender ist, ein Stich in's Gelbe bemerkbar ist. Es lässt sich leichter am Carborundrade schleifen.

Was die chemischen Eigenschaften des Niobs anbelangt, so wird es weder von Salzsäure und Salpetersäure, noch von Königswasser angegriffen; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Kochen langsam zu einer farblosen Flüssigkeit, welche mit Ammoniak einen voluminösen weissen Niederschlag giebt, der sich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure wieder auflöst. Am leichtesten wird es von Flusssäure angegriffen, welche schon bei Wasserbadtemperatur eine vollständige Lösung bewirkt; auch diese giebt mit Ammoniak und Alkalien voluminöse Niederschläge, die sich in Mineralsäuren, sowie im Ueberschuss von heisser Kalilauge auflösen. Beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden und -carbonaten, sowie mit Salpeter wird das Metall zu Alkaliniobat oxydirt. Beim Erhitzen an der Luft geht es in Pentoxyd über.

Analyse. Die qualitative Analyse des Metalles ergab die Abwesenheit von Fremdkörpern, insbesondere die von Ceritmetallen.

Beim Erhitzen an der Luft nimmt das Metall ausser Sauerstoff noch Stickstoff auf, wie die folgenden Bestimmungen zeigen.

Anstatt der theoretischen Gewichtszunahme von 42,54 pC. Sauerstoff wurden folgende Werthe erhalten:

| | | | |
|--------------------|----------|----------|----------|
| Angewandtes Metall | 0,3744 g | 0,1496 g | 0,1719 g |
| Gefunden Nb_2O_5 | 0,5264 g | 0,2101 g | 0,2419 g |
| Gewichtszunahme | 0,1520 g | 0,0605 g | 0,0700 g |
| „ in Procenten | 40,59 | 40,44 | 40,72 |

Die genauesten Resultate erhielt man beim Fällen der flusssauren Lösung des Metalles. Beim Lösen in Flusssäure hinterblieb eine sehr geringe Menge von Niobsäure, welche in den Poren des Metalles zurückgehalten worden war. Die Analyse ergab:

| | |
|--------------|--------------------------|
| Angewandt | 0,2384 g Niob, |
| Gefunden | 0,3408 g Nb_2O_5 , |
| entsprechend | 0,2390 g Nb = 100,26 pC. |

Elektromotorisches Verhalten von Vanadin und Niob. W. Muthmann und F. Fraunberger⁴⁷⁾ haben ausführlich die von uns dargestellten Vanadin- und Niobmetalle auf ihre elektromotorischen Eigenschaften untersucht und dabei gefunden, dass diese Metalle in hohem Maasse die Eigenschaft der Passivirbarkeit besitzen. Die erreichten maximalen *Activitätspotentiale* sind:

| | | |
|-------------|-------------|------------------------------|
| für Niob | + 0,77 Volt | } gegen $\frac{1}{1}$ n-KCl. |
| für Vanadin | + 0,46 „ | |

Die maximalen *Passivitätspotentiale*:

| | | |
|-------------|-------------|------------------------------|
| für Niob | — 1,68 Volt | } gegen $\frac{1}{1}$ n-KCl. |
| für Vanadin | — 0,92 „ | |

Tantal. Versuche, reines Tantal herzustellen, sind verschiedentlich unternommen worden. Rose⁴⁸⁾ reducirte Natriumtantalfuorid mit Natrium und erhielt dabei ein schwarzes Pulver, welches ein Gemenge von Tantal und Oxyden desselben gewesen zu sein scheint. Er⁴⁹⁾ glaubte auch durch Reduction von Tantalschlorid mit Ammoniakgas Tantal als schwarzes Pulver

⁴⁷⁾ Sitzungsber. d. Königl. Bayer. Akad. d. Wissensch. **34**, II (1904).

⁴⁸⁾ Poggendorff's Annalen **99**, 69.

⁴⁹⁾ Poggendorff's Annalen **63**, 340.

erhalten zu haben, erkannte es aber später⁵⁰⁾ als Stickstoff-Tantal. Das reinste Tantal erhielt wohl Berzelius⁵¹⁾ durch Reduction von Kaliumtantalfuorid mittelst Kalium und Ausziehen des Fluorkaliums mit Wasser; doch nahm dasselbe statt 22,72 pC. nur 17 pC. Sauerstoff beim Erhitzen an der Luft auf. Ebenso wenig gelang es Marignac⁵²⁾ reines Tantal zu bekommen, indem er bei Reductionen von Natriumtantalfuorid mit Aluminium nur Tantal-Aluminiumlegierungen erhielt. Goldschmidt⁵³⁾ endlich stellte nach seiner Methode Tantal aus Tantalsäure her, doch erwies sich dasselbe nach einer Privatmittheilung als aluminiumhaltig wie Niob.

Selbst kleine Mengen eines Gemisches von Tantalsäure und Mischmetall reagiren schon ziemlich stark mit einander. Zu Reductionen in grösserem Maassstabe verwendeten wir reine, vollkommen niobfreie Tantalsäure, welche von Herrn Professor Muthmann dargestellt worden war. Die Reaction von 27 g Ta_2O_5 und 20 g Mischmetall war nicht so heftig, wie sie sich bei Vanadin und auch Niob gezeigt hatte, wenn auch immerhin lebhafter Funkenregen und starke Erhitzung sie begleiteten. Nach dem Erkalten fand sich unter einer Decke von Ceritoxiden ein von Blasen und Schlacke durchsetztes Metall.

Die Verhältnisse mögen hier ähnlich liegen wie bei Wolfram, obwohl das Product hier ein bedeutend schöneres ist. Der Schmelzpunkt des Metalles liegt zu hoch und die Reactionstemperatur nicht hoch genug, um die Bildung eines Regulus zu ermöglichen. Auch waren die Mengen zu gering, um die Wärme genügend zusammenzuhalten.

Das erhaltene Metall, welches zwar compact ist, aber die oben bezeichneten Mängel besitzt, lässt sich anschleifen, wodurch man Flächen mit rein silberweissem Glanz erhält, der

⁵⁰⁾ Poggendorff's Annalen **99**, 74; **100**, 148.

⁵¹⁾ N. Arch. phys. nat. **31**, 89.

⁵²⁾ Ann. chim. phys. **8**, 5; **9**, 249.

⁵³⁾ Poggendorff's Annalen **4**, 6.

ebenso haltbar wie bei Vanadin und Niob ist. Auch Tantal besitzt hohen Härtegrad; von Stahl wird dasselbe nicht geritzt.

Das Tantal ist in Säuren vollkommen unlöslich, es wird von schmelzenden Alkalien in Tantalate übergeführt. An der Luft geht es unter Feuererscheinung in Pentoxyd über.

Qualitativ liessen sich im Tantal keine Ceritmetalle nachweisen, dagegen war es leider nicht möglich, zum Zwecke einer quantitativen Analyse ein brauchbares Stück zu isoliren.

Reduction von Wismuthoxyd.

Mit Wismuthoxyd reagirt das Mischmetall so heftig, dass unter lautem Knall der ganze Inhalt des Tiegels ausgeschleudert wird. Die Ursache hiervon liegt wohl in dem Umstande, dass das entstehende Wismuthmetall plötzlich weit über seinen Siedepunkt erhitzt wird, so dass es momentan in Dampf übergeführt wird; beim Zusammentreffen mit Luft verbrennt dann der Dampf explosionsartig.

Reduction der Oxyde von Silicium, Zinn, Blei, Titan, Zirkon und Bor.

Bei keinem dieser Metalloxyde gelingt es, mit Hülfe des Mischmetalles die reinen Elemente zu gewinnen. Entweder ist die Reaction eine sehr schwache oder es entstehen Legirungen der betreffenden Metalle mit dem Mischmetall.

Der erste Fall tritt bei der Reduction des Silicium- und Zirkondioxydes ein. Während die Ceritmetalle mit ersterem merklich reagiren, ist die Einwirkung auf Zirkondioxyd kaum constatirbar. Ein Schmelzen der Schlacke findet bei beiden nicht statt, doch sintert sie im Falle des Siliciums, ohne dass geschmolzenes Silicium entstünde. In der Reactionsmasse des Zirkondioxydes fanden sich einzelne Kügelchen, welche Ceritmetalle und geringe Mengen von Zirkon enthielten.

Die Reduction des Bleioxydes verlief, wie vorauszusehen, sehr heftig und lieferte eine an Ceritmetallen reiche Bleilegirung, was insofern von Interesse ist, als es noch nicht ge-

lungen ist, durch einfaches Zusammenschmelzen von Blei und Cer Legirungen herzustellen.

Wie Bleioxyd, so giebt auch Zinndioxyd mit Mischmetall eine an Ceritmetallen reiche Legirung.

Auch die Reaction mit Titandioxyd ($15 \text{ g TiO}_2 + 20 \text{ g M}$) war eine verhältnissmässig heftige. Es entstand eine Legirung von Titan und Ceritmetallen, die, nicht compact, sondern verästelt erscheinend, goldgelbe Farbe besass, auf frischem Bruch dagegen rein weiss war.

Bortrioxyd wird von Mischmetall glatt reducirt, jedoch entsteht das Bor nicht in regulinischer Form, sondern als Sinterkörper in dem geschmolzenen Ceritoxyd eingebettet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. W. Muthmann ausgeführt; wir möchten an dieser Stelle unserem verehrten Lehrer den herzlichsten Dank für das Interesse und die uns ertheilten werthvollen Rathschläge aussprechen. — Desgleichen sind wir Herrn Dr. H. Goldschmidt in Essen a. d. Ruhr für seine vielfache Unterstützung zu grossem Danke verpflichtet.