

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 2.

12. Januar 1912.

Über reines Vanadin¹⁾.

VON OTTO RUFF UND WALTER MARTIN.

(Aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Danzig.)

(Eingeg. 21. 11. 1911.)

Die Darstellung von reinem metallischen Vanadin ist schon oft mit mehr oder minder großem Erfolg²⁾ versucht worden. Wenn wir es trotzdem unternahmen, an die Lösung dieser Aufgabe von neuem heranzutreten, so taten wir es, einmal mit dem Wunsche, für unsere Arbeiten über die Halogenide des Vanadins³⁾ ein möglichst reines, mindestens sauerstoffreies Metall zu gewinnen, und das andere Mal, in der Erwartung, die Vorzüge unseres elektrischen Vakuumofens⁴⁾ diesem Zwecke dienstbar machen zu können. Die hohe Temperatur, welche in diesem Ofen aufrecht zu erhalten ist, versprach eine erfolgreiche Reduktion, so schwer das Oxyd sonst auch zu reduzieren sein mochte, die Arbeit im Vakuum mußte gestatten, die sich bildenden Wasserdämpfe oder das Kohlenoxyd in dem Maße zu entfernen, als sie entstanden, und den Luftstickstoff fernzuhalten, somit die Bildung von Vanadinnitrid auszuschließen. — Im Falle eines teilweisen Mißerfolges hofften wir, die für die Charakteristik des Vanadins wichtigsten Eigenschaften (Schmelzpunkt, Dichte, Verbrennungswärme) 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.

Da von vornherein nicht anzunehmen war, daß wir, von dem leicht schmelzenden Vanadinpentaoxyd (V_2O_5) ausgehend, bessere Erfolge als unsere Vorgänger erzielen würden, wählten wir als Ausgangsmaterial das erst bei ca. 2000° schmelzende Vanadintrioxyd (V_2O_3). Wir reduzierten dies Oxyd sowohl mit metallischem Aluminium (1. Teil), als auch mit Kohlenstoff und Vanadincarbid (VC) (2. Teil), nachdem sich die Reduktion mit Wasserstoff als zu langwierig erwiesen hatte⁵⁾. So gelang

die Darstellung von annähernd 99%igem Vanadin. Nebenbei erzielten wir eine größere Anzahl von Legierungen mit genau bekanntem, aber wechselndem Gehalt an Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Reihe dieser Legierungen beschloß im letzteren Falle das reine, an Kohlenstoff gesättigte Carbid VC, dessen Darstellung sich in unserem Ofen überaus einfach gestaltete (II. Teil b).

Die Bestimmung der Punkte erkennbaren, beginnenden Schmelzens an diesen Legierungen (III. Teil a) innerhalb des ganzen Konzentrationsgebietes, vom reinen Vanadintrioxyd angefangen, bis zum reinen Metall und von da bis zur Sättigung an Kohlenstoff bei etwa 2750° erlaubte uns, das Temperaturkonzentrationsdiagramm der Vanadin-Sauerstoff- und Vanadin-Kohlenstofflegierungen zu skizzieren und führte zu recht interessanten Aufschlüssen über einige der Ursachen der bisherigen Mißerfolge bei der Darstellung dieses Metalles und über die Möglichkeiten ihrer Beseitigung:

Das schmelzende Vanadin vermag in einem, bei anderen Elementen selten beobachteten Umfang seine niedersten Oxyde, jedenfalls vom Vanadinoxid (VO) ab, zu lösen, homogene Lösungen bildend, die sämtlich bei höherer Temperatur zu schmelzen beginnen, als das reine, bei 1715° schmelzende Metall. Jeder Versuch, das Metall aus seinen Oxyden durch Reduktionsmittel auszuschmelzen, führt deshalb zunächst zu oxydhaltigen Legierungen, die ihrer kompakten Masse wegen nur unter besonders günstigen Verhältnissen durch und durch reduziert werden können.

Für die aluminothermische Reduktion der Oxyde ist dies 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

schon bei etwa 1370° lebhaft einsetzt (s. dieser Arbeit II. Teil), ist ähnliches auch bei Verwendung von Wasserstoff zu erwarten. Tatsächlich zeigten Versuche, bei denen wir gepreßte Vanadintrioxystäbe in unserem Ofen auf 1660°, 1700° und 1850° erhitzten, daß die Reduktion bei solchen Temperaturen mindestens bis zum Vanadinoxid (VO), unter günstigeren Bedingungen wohl auch noch weiter führen kann. Als günstigste Temperatur erwies sich hierbei 1700°, bei der im Verlauf einer Stunde ein Produkt von homogenem metallischen Aussehen mit 74,23% V. (VO) resultierte, während bei 1850° infolge zu starken Sinterns und bei 1660° infolge zu langsamer Reaktion die Reduktion auf eine mehr oder minder starke Oberflächenschicht beschränkt blieb.

¹⁾ In ähnlicher Weise ist der eine von uns zurzeit auch um die Darstellung und die Ermittlung der Eigenschaften von reinem Uran, Wolfram, Thor und Titan bemüht.

²⁾ Ephraim, Ahrens Vorträge 9, 90. Gmelin-Kraut, Hdb. III, II, 62ff.

³⁾ Berl. Berichte 44, 506, 2534, 2539 (1911).

⁴⁾ Berl. Berichte 43, 1564 (1910).

⁵⁾ In der Literatur findet sich die Angabe, daß eine Reduktion von Vanadinpentaoxyd im Wasserstoffstrom auch „bei den höchsten Temperaturen“ nur bis zum Trioxyd führe. Es kann dies natürlich nur für die im Gasofen erreichbaren Temperaturen gelten; denn da die Reduktion des Vanadintrioxids bei Verwendung von Kohlenstoff

genau äquivalente Aluminiummenge Verwendung findet, und der Umsatz quantitativ erfolgt. Da das Vanadinpentoxyd 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 Vanadinpentoxys mit Aluminium ohne besondere Maßnahmen deshalb weniger sicher zum Ziele, als diejenige des Vanadintrioxys.

Es unterliegt für uns, nach den Beobachtungen von Koppel und Kaufmann⁶⁾ und von Prandtl und Bleyer⁷⁾, aber keinem Zweifel, daß sich auch das Vanadinpentoxyd mit Sicherheit zu nahezu reinem Metall reduzieren läßt, wenn man das Inlösunggehen des Vanadinpentoxys 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 Kohlenstoff⁶⁾ zu der Aluminium-Vanadinpentoxymischung zu wirken; der Kohlenstoff veranlaßt während der Reduktion die Bildung von Kohlenoxyd, das, die einzelnen Vanadinpentoxydteilchen oberflächlich mit einer Vanadintrioxydschicht überziehend, diese vor dem Zusammensintern zu größeren Massen und vor dem Ausschmelzen schützt und damit ihre Auflösung im schmelzenden Aluminium, das als nicht zu grober Gries Verwendung finden muß, gewährleistet; als Nebenprodukt entsteht dabei etwas Vanadinearbid. 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 Lösungsvermögen des Flußspates für die Bestandteile des Reaktionsgemisches bzw. für noch unbekannte Zwischenprodukte aus den beiden Reaktionsteilnehmern unterstützt.

Ähnlich wie die Schmelzpunkte bestimmten wir auch die Dichten und die Verbrennungswärmen der erhaltenen Vanadinreguli (III. Teil b. u. c) und konnten dann von diesen aus auf die Dichte und Verbrennungswärme des reinen Metalles, also die Bildungswärme des reinen Vanadinpentoxys, zurückschließen. Mit der letzteren ist die noch fehlende Grundzahl für die weitere Ermittlung der thermischen Größen der Vanadinverbindungen beschafft. Wir werden uns bemühen, auch diese Lücken in unserer Kenntnis von den Vanadinverbindungen gelegentlich noch auszufüllen.

Experimentelles.

I. Teil.

Reduktion des Vanadintrioxys durch Aluminium.

Als Ausgangsmaterial für unsere Arbeit verwendeten wir chemisch reines Ammoniummetavanadat, das sich durch Erhitzen an der Luft auf 4–500° auf Röstschalen im Muffelofen oder in einfachen Porzellanschalen auf dem Sandbad leicht in Vanadinpentoxyd überführen läßt. Bei der Verwendung eines offenen Sandbades dauert der Pro-

zeß wesentlich länger, als im Muffelofen. In beiden Fällen hat man aber sehr darauf zu achten, daß ein Schmelzen des gebildeten Vanadinpentoxys auf alle Fälle vermieden wird. Das gebildete Vanadinpentoxyd enthält nur Spuren von Ammoniak und gibt bei der Reduktion im Wasserstoffstrom zu Vanadintrioxyd auch dieses noch ab.

Wir wiederholten zunächst mit Vanadinpentoxyd die Versuche von Koppel und Kaufmann (l. c.), welche in ihrer Reaktionsmischung von der theoretisch nötigen Aluminiummenge 3% abziehen und dafür $\frac{1}{10}$ Gewichtsteil des angewandten Vanadinpentoxys an Kohlenstoff zufügen.

Wir erhielten aus 35,6 g Vanadinpentoxyd, 17,1 g Aluminium und 2,37 g Kohlenstoff einen Regulus, welcher der Analyse zufolge 70,6 % Vanadin und 29,7% Aluminium, neben Spuren Kohlenstoff enthielt.

Analysen: Die Analysen führten wir immer in der Weise aus, daß wir das fein gepulverte und gesiebte Metall durch Eindampfen mit verd. Salpetersäure unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure zu Vanadinpentoxyd oxydierten, letzteres mit verd. Schwefelsäure aufnahmen und die Lösung bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe wieder konzentrierten, sie dann mit Wasser verdünnten, mit schwefliger Säure reduzierten und nach Entfernung des Überschusses durch Einleiten von Kohlendioxid mit Permanganat titrierten. Ein bei der Lösung etwa bleibender Rückstand von Kohle oder Aluminiumoxyd wurde vor der Titration abfiltriert und gewogen. Das Aluminium in der Vanadinpentoxyd-Lösung wurde nach Zugabe von Salmiak durch Ammoniak im Überschuß gefällt.

Bei einer Wiederholung der Versuche von Vogel und Tamann⁸⁾ verwandten wir 35,6 g Vanadinpentoxyd und 16,76 g Aluminium und erhielten zwei Reguli, deren einer 79,0% Vanadin und 21% Sauerstoff enthielt, während der andere 61,2% Vanadin und 37,7% Aluminium neben 1,2% unlöslichem Rückstand aufwies.

Gleich Prandtl und Bleyer (l. c.) war es also auch uns nicht möglich, nach dem Verfahren von Vogel und Tamann reines Vanadin zu erhalten. Neben einem sauerstoffreichen Produkt erhielten wir noch eine Vanadin-Aluminiumlegierung.

Für unsere eigenen Versuche verwandten wir, wie schon oben bemerkt, an Stelle von Vanadinpentoxyd Vanadintrioxyd. (Zur Darstellung des Vanadintrioxys wurde Vanadinpentoxyd bei einer Temperatur von höchstens 550° in einem gut getrockneten Wasserstoffstrom und im Verbrennungsofen in kontinuierlichem Verfahren reduziert. Wir bewahrten das Trioxyd vor Luft geschützt auf, da es sich an der Luft ziemlich leicht oxydiert.)

Ein erster Versuch, bei dem 5% weniger Aluminium Verwendung fanden, als theoretisch erforderlich waren, ergab ein Metall mit 91,2% Vanadin und 9% Aluminium. Ein zweiter, bei dem $\frac{1}{20}$ des angewandten Vanadintrioxys Kohlenstoff zugesetzt wurde, ergab einen Regulus mit 93,9% Vanadin neben 6,1% Sauerstoff. In den beiden genannten Fällen war das Metall schlecht durchge-

⁶⁾ Z. anorg. Chem. 45, 352.

⁷⁾ Berl. Berichte 43, 2602.

⁸⁾ Z. anorg. Chem. 58, 73.

schmolzen; auch mußte der Tiegel erst auf etwas über 150° erhitzt werden, damit die Masse durch das Zündgemisch in Reaktion gebracht werden konnte; sie brannte dann jedoch ruhig und restlos ab.

Wesentlich bessere Resultate erhielten wir, als wir die Anfangstemperatur vor Zugabe des Zündgemisches so weit erhöhten, daß der Tiegel dunkle Rotglut zeigte: Die Masse brannte nunmehr bedeutend lebhafter ab.

Die Analyse eines solchen Regulus ergab: 94,71% Vanadin, 1,85% Kohlenstoff und 3,14% Aluminiumoxyd (Schlacke), d. h. auf schlackenfreies Metall ungerechnet: 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.

Bei einem dritten Versuche, der bei heller Rotglut in größerem Maßstabe ausgeführt wurde, fanden 119,3 g Vanadintrioxyd, 43 g Aluminium und 4,77 g Kohlenstoff ($\frac{1}{25}$ der V_2O_5 -Menge) Verwendung. Das erschmolzene Metall (63% der Theorie) enthielt 94,86% Vanadin, 4,61% Kohlenstoff und 0,41% unlösliches Aluminiumoxyd. In einer anderen Probe desselben Metalles betrug das unlösliche Aluminiumoxyd 3,4%, während das Vanadinkohlenstoffverhältnis gleich blieb.

Unser Metall war nach den letzten Versuchen also frei von Sauerstoff und von Aluminium. Der Zusatz von Kohlenstoff hatte die Bildung einer Aluminiumlegierung verhindert, und dieser Vorteil ließ den Nachteil der Bildung von etwas Vanadincarbide und einer nicht ganz vollkommenen Trennung von Metall und Schlacke gern in Kauf nehmen.

Wir blieben deshalb bei der Verwendung von Vanadintrioxyd und eines Kohlenstoffzusatzes stehen, und arbeiten nunmehr nach dem folgenden Verfahren, das uns die Herstellung eines wenigstens 95%igen Metalles gestattet.

100 g Vanadintrioxyd werden mit 35,6 g Aluminiumgries und 2 g Kohlenpulver gut gemischt und in einen mit Magnesia ausgefüllten Tiegel eingepreßt. Obenauf bringt man eine nicht zu kleine Schicht Zündmischung und verschließt dann den Tiegel mit einem möglichst dicht schließenden Deckel, der sorgfältig verschmiert wird. Die Mischung wird auf Rotglut erhitzt und, sofern das Zündgemisch nicht schon von selbst die Reaktion einleitet, durch ein Loch im Deckel mit Hilfe einer Zündkirsche zur Reaktion gebracht.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß das Verfahren, in noch größerem Maßstabe ausgeführt, zu einem noch wesentlich reineren Metall führen wird, da dann natürlich auch wesentlich höhere Reaktionstemperaturen und eine noch bessere Trennung von Metall und Schlacke erzielt werden können. Wir konnten dies durch den folgenden kleinen Versuch beweisen: Das Metall mit 94,71% V; 1,85% C und 3,14% Al_2O_3 wurde in dem weiter unten zu erwähnenden Lichtbogenofen in eine mit Vanadincarbide überzogene Vertiefung des Kohletiegels (Anode) gebracht, im Lichtbogen geschmolzen und an der geschmolzenen Kuppe etwa 5' im Fluß erhalten. Die Kuppe enthielt nun 98,85% V, 1,15% C und war völlig frei von Aluminium.

Durch diese Versuche wurde also festgestellt, daß die Reduktion von Vanadintrioxyd bei Ver-

wendung der theoretischen Menge Aluminium und bei einem bestimmten Zusatz an Kohlenstoff ($\frac{1}{50}$ der Trioxydmenge) erheblich günstiger verläuft, als die einfache Reduktion von Vanadintrioxyd mit Aluminium; aus Vanadintrioxyd läßt sich, entsprechend unseren Ausführungen in der Einleitung, ein ähnlich hochprozentiges Metall mit Sicherheit nur unter besonderen Verhältnissen erzielen, — Verhältnissen, die zum Teil von Koppel und Kaufmann bzw. Prandtl und Bleyer (von letzteren freilich erst nach Abschluß unserer Arbeit) verwirklicht worden sind.

II. Teil.

Reduktion des Vanadintrioxyds durch Kohlenstoff (Zuckerkohle und Vanadincarbide).

Alle Versuche zur Darstellung von Vanadin aus Vanadintrioxyd durch Reduktion mit Kohlenstoff sind, soweit sich aus der vorhandenen Literatur übersehen läßt, bisher erfolglos geblieben. Johnston⁹⁾ erhielt zwar harte, spröde, „metallische“ Kügelchen unbekannter Zusammensetzung, als er, um Vanadin zu gewinnen, Vanadintrioxyd mit Kohle im Windofen reduzierte; aber Roscoe¹⁰⁾ fand 1870 bei einer Wiederholung dieses Versuches, bei dem er ein Gemisch von Vanadintrioxyd mit Kohle und Öl mehrere Stunden im Windofen erhitzte, daß das Vanadintrioxyd nicht bloß nicht reduziert worden, sondern zum Teil sogar in Tetroxyd übergegangen war.

Auch wir wiederholten zunächst Roscoes Versuch, unter Verwendung verschiedener Mengen Kohle im Devilleofen und überzeugten uns, daß eine Oxydation des Vanadintrioxyds, wie die geschilderte, bei unvollkommenem Abschluß der Luft überaus leicht eintritt; wir beobachteten dabei des weiteren auch aber, daß das Vanadin unter solchen Bedingungen ganz erhebliche Mengen Stickstoff aufzunehmen vermag.

Um den Einfluß der Luft bei der Reduktion auszuschließen, arbeiteten wir bei unseren weiteren Versuchen in einer Wasserstoffatmosphäre oder im Vakuum und benutzten hierbei den von dem einen von uns 1910 beschriebenen elektrischen Ofen.

a) Reduktion von Vanadintrioxyd mit Zuckerkohle. Wir formten uns aus Vanadintrioxyd und Zuckerkohle Stäbe, die wir teils als Widerstand zwischen die Elektroden unseres Lichtbogenofens spannten und durch Hindurchleiten eines genügend starken elektrischen Stromes erhitzen, teils direkt im Lichtbogen einschmelzen, teils erst durch strahlende Wärme zum Sintern oder Schmelzen brachten und dann im Lichtbogen einschmelzen.

Das Formen der Stäbchen geschah zunächst durch Einpressen eines mit wenig 5%iger Stärkelösung versetzten Gemisches von Vanadintrioxyd und Kohlenstoff in ein 10 mm weites Glasrohr. Durch vorsichtiges Herausschieben der gepreßten Masse auf einen Karton erhielten wir einen weichen Zylinder, der erst langsam an der Luft und dann im Trockenschrank bei 130° getrocknet und schließlich bei 500° im Wasserstoffstrom verglüht wurde.

⁹⁾ New Edinb. Journ. of. Sc. V, 166, 318.

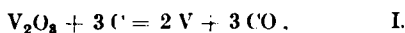
¹⁰⁾ Annalen, Suppl. 7, 70.

Später verwendeten wir zum Formen der Stäbe eine zu diesem Zwecke konstruierte Presse, welche uns sehr gute Dienste geleistet hat. Sie lieferte tadellose homogene Stäbe von verhältnismäßig großer Festigkeit, welche ohne die Gefahr des Zerbrechens in unseren Ofen eingeführt werden konnten.

Die Presse besteht aus zwei Platten aus Schmiedeeisen ($230 \times 75 \times 11$ mm), zwischen denen sich eine geteilte dritte Platte, begrenzt von zwei gleichstarken Seitenstücken ($30 \times 75 \times 10$ mm) befindet. Die untere Hälfte der dritten Platte ($170 \times 45 \times 10$ mm) ist oben mit einer halbkreisförmigen Auskehlung versehen und mit den beiden äußeren Platten durch Kopfschrauben ($5/8''$) und Führungsstifte fest verbunden; die obere, an der Unterseite gleichfalls ausgekehlte Hälfte ist zwischen den äußeren Platten als Stempel verschiebbar (gleichfalls $140 \times 75 \times 10$ mm). An den vier Ecken der äußeren Platten befinden sich vier konische Stifte und zwischen ihnen an den Schmalseiten noch zwei kleinere Kopfschrauben ($0,5''$), welche die beiden Seitenplatten mit dem Ganzen fest verbinden.

Wir fanden folgende Arbeitsweise zur Herstellung brauchbarer Stäbe geeignet: Zunächst wurde das Gemisch von Vanadintrioxyd und Kohlenstoff im Porzellannörser so lange und mit so viel einer 5%igen Stärkelösung durchgearbeitet, bis die Masse gleichmäßig befeuchtet war, ohne zu schmieren. Als dann wurden die Rinnen der Stäbchenform mit einer nicht zu dünnen Schicht Paraffin bestrichen und die Masse gleichmäßig in die Form bis ungefähr 15 mm vom Rande ab eingefüllt. In einem großen Sehraubstock wurde der Stempel fest in die Form eingepreßt und 8–10 Stunden darin gelassen. Nun schlugen wir vorsichtig die vier Eckstifte heraus und auch die vier Kopfschrauben, schoben dann die Seitenstücke heraus und erwärmten die Presse für zwei Stunden etwa im Trockenschrank. Hierbei schmolz das Paraffin, und nun ließen sich auch die Stempel und der Stab aus der Presse herausnehmen, ohne daß der Stab zerbrach. Der letztere wurde darauf sechs Stunden bei 80° und dann vier Stunden bei 140° getrocknet und schließlich bei Rotglut im Wasserstoffstrom verglüht.

Die Menge des Kohlezusatzes berechneten wir, sofern die Darstellung reinen Metalles beabsichtigt war, zunächst stets nach der Gleichung



fanden aber, daß bei solchem Verhältnis das erschmolzene Vanadin nicht kohlenstofffrei zu bekommen war. Der Grund hierfür lag wohl in erster Linie darin, daß bei der Reaktion neben Kohlenoxyd auch Kohlendioxyd entstand. Durch Ausprobieren ergab es sich, daß man unter den von uns gewählten Bedingungen am besten etwa 3% Kohlenstoff weniger verwendet, als obige Gleichung erfordert. Die von uns verwandte Zuckerkohle enthielt lufttrocken 88,12% Kohlenstoff. Den bei der Verkohlung des in den Stäbchen enthaltenen Stärkeklisters entstehenden Kohlenstoff ließen wir seiner geringen Menge wegen unberücksichtigt.

Widerstandserhitzung der Stäbchen: In unserem Vakuumofen wurden oben und unten durch Drehung vertikal verschiebbare Elektroden mit Kohleköpfen eingesetzt, in die die Stäbchen vorsichtig eingedreht wurden. Der Ofen wurde, ehe der Strom eingeschaltet wurde, mehrfach mit

Wasserstoff ausgespült. Die Leitfähigkeit der Stäbchen war gut, bei 220 Volt Spannung ließen sie schon nach $2\frac{1}{2}'$ 15 Amp. nach $4'$ 18 Amp. durchgehen. Als dann wurde aber an der Kathode der Kontakt schlecht, und es trat daselbst ein Lichtbogen auf. Dieses und die Schwierigkeit, die immerhin nur mäßig festen Stäbchen zwischen die Elektroden einzuspannen, veranlaßten uns, die Stäbchen weiterhin im

Lichtbogen

einzuschmelzen. Da die Stäbchen, wie schon vorher bemerkt, den elektrischen Strom gut leiteten, machte es keine Schwierigkeiten, zwischen den in den Elektrodenköpfen befestigten Stäbchen einen Lichtbogen zu ziehen. Wir arbeiteten in einer Wasserstoffatmosphäre zunächst mit dem unteren Stäbchen als Kathode und schmolzen dies bei 21 Amp. (220 V) derart zusammen, daß ein Stäbchen geschmolzenen rein weißen Metalles von 13 mm Länge und 4 mm Durchmesser entstand. Die Anode war dabei kaum gesintert; doch hatte die lebhafteste, mit der Reduktion des Oxydes verknüpfte Gasentwicklung einen erheblichen Teil des Materials in Form von Metallkügelchen als unveränderte Substanz versprüht.

Der so erhaltene Metallstab diente für alle weiteren Versuche als Kathode, nachdem er in eine wassergekühlte Messingelektrode mit Hartlot eingelötet worden war; ihn oben als Anode zu benutzen, ging nicht an, da er als solche zu stark ins Schmelzen kam. Die Reduktion und das Schmelzen der Stäbchen gingen bei etwa 20 Amp. glatt vonstatten, wenngleich mitunter auch hier heftiges Sprühen von Metallteilchen eintrat; die Länge des Lichtbogens wurde auf 12–15 mm gehalten. Die Ausbeute an Metall betrug ca. 57%; dessen Gehalt an Vanadin jedoch nur 92,4% (Rest C und O).

Um das Metall zu raffinieren, wurden die geschmolzenen Köpfe im Diamantmörser gepulvert und mit Stärkekleister erneut zu Stäben verformt; die so gewonnenen Stäbe ließen sich wesentlich besser als die ursprünglichen Oxydstäbchen mit geringerem Sprühen einschmelzen und ergaben ein Vanadin mit 95,7% V und 4,3% C.

Um das Sprühen möglichst ganz zu vermeiden, gingen wir dazu über, unsere Stäbe vor dem Schmelzen im Lichtbogen erst durch Erhitzen im Widerstandsofen zu reduzieren und zu sintern, und hofften hierbei auch, das Einschmelzen im Lichtbogen ganz umgehen zu können. Für die

Reduktionsversuche im elektrisch geheizten Widerstandsofen

fanden lediglich gepreßte Stäbe Verwendung; wir erhitzen dieselben, um die bei der Reaktion sich bildenden Gase möglichst schnell wegzuführen, stets im evakuierten Ofen. Die Stäbe wurden isoliert in den Ofen eingesetzt, indem sie in ein Magnesiaröhrchen von 10 mm innerem Durchmesser eingedreht wurden, das seinerseits mittels eines Eisenstiftes auf die untere Elektrode des Ofens aufgesetzt war. Bei jedem Versuch wurden Zeit, Amperezahl, Temperatur und Druck im Ofen dauernd notiert. Es zeigte sich, daß die Reduktion des Vanadintrioxyds von etwa 1370° ab ziemlich lebhaft vor sich ging, aber nur bei einem Überschuß von Kohlenstoff zur vollständigen Entfernung des

Sauerstoffs führte, ehe das Schmelzen der Stäbchen eintrat.

So war z. B. ein Stäbchen mit ca. 10% überschüssigem Kohlenstoff schon nach 20', während deren die Temperatur allmählich auf 2000° gestiegen war, vollständig zu silberweißem Metall bzw. Carbid reduziert worden, ohne zu schmelzen (es enthielt 89,8% V, 10,2% C); dagegen schmolzen Mischungen mit der theoretisch erforderlichen oder nur wenig größeren Kohlenstoffmenge zusammen, ehe die Reduktion völlig beendet war. Es ergab z. B. ein innerhalb 28' bis zum teilweisen Schmelzen erhitztes Stäbchen 90,2% V, 6,39% C und 3,41% O.

Merkwürdigerweise führte hierbei ein sehr rasches Erhitzen der Stäbchen auf höhere Temperatur zu vanadinreicheren Reguli als langsames Erhitzen auf niedrigere. Ein Stäbchen, das binnen 10' auf 1850° gebracht worden und dabei tadellos durchgesintert war, zeigte 97,03% V (Rest O und C); ein anderes, das binnen 10' gar auf 1950° erhitzt worden und dabei allerdings zum Teil an das Heizrohr angeschmolzen war, wies 94,4% V auf, während in 28' nur 90,2% erreicht worden waren. Ob dies daran liegt, daß beim raschen Erhitzen weniger große Krystalle des in Vanadin schwer löslichen Carbids gebildet werden, durch deren Umsatz mit noch vorhandenem Oxyd die Reduktion erst vollständig wird, oder an anderen Verhältnissen, konnten wir nicht entscheiden.

So viel aber ging aus den bis dahin geschilderten Versuchsreihen eindeutig hervor, daß sowohl die kohlenstoffreicheren wie die sauerstoffreicheren Mischungen einen höheren Schmelzpunkt zeigten, als kohlenstoff- und sauerstoffärmeres Metall, und daß es demnach unsere weitere Aufgabe sein mußte, wenn wir unter den geschilderten Versuchsbedingungen ein Schmelzen der Stäbchen im Widerstandsofen und jede Berührung des Metalles mit den Wänden des Heizrohres vermeiden wollten, die Stäbchen zunächst nur bis zur Sinterung zu erhitzen. Wir gingen bei den weiteren Versuchen über 1750° darum nicht mehr hinaus, konnten aber auch nicht wesentlich tiefer bleiben, da die Reduktion noch bei 1600° unvollständig blieb. Aber selbst unter diesen Bedingungen verwarfen sich die Stäbchen beim Erhitzen noch so stark, daß sie mit einem Ende das Heizrohr berührten und sich hier stärker kohlten. Wir versuchten, dieser Schwindung in der Weise zu begegnen, daß wir dem Vanadintrioxyd Vanadincarbid (s. u.) anstatt Kohle zusetzten, aber ohne sonderlichen Erfolg. Dann steckten wir die Stäbchen ihrer ganzen Länge nach in eine Hülle von Magnesiumrohr und versuchten, sie in diesem zu sintern oder zu schmelzen. Das Vanadin löste beim Schmelzen die Magnesia aber auf — wohl Magnesiumvanadide bildend — und war, wenn es bloß gesintert werden sollte, trotz erheblichen Überschusses an Kohlenstoff kaum sauerstofffrei zu bekommen. Das letztere lag wohl daran, daß die Magnesia schon bei 1700° einen merklichen Dampfdruck hat und die Bildung erheblicher Mengen Kohlenoxyd im Ofen veranlaßt, indem sich ihre Dämpfe mit dem Kohlenstoff des Heizrohres zu Magnesiumcarbid und Kohlenoxyd umsetzen. Das Kohlenoxyd aber wird von dem Metall unter Bildung von Carbid und Oxyd aufgenommen, und das

erstere dieser beiden reagiert mit dem letzteren offenbar erst bei wesentlich höherer Temperatur, nämlich im Schmelzfluß.

So blieb uns, um ein oxydfreies Metall zu erzielen, nichts übrig, als die gesinterten Stäbe im Vakuumlichtbogenofen vollends niederzuschmelzen. Die für diesen Zweck verwendeten Stäbchen wurden im Gegensatz zu den früheren möglichst langsam (d. h. innerhalb wenigstens 20') auf 1750° gebracht, damit sie die nötige Festigkeit für das Einspannen in die Elektroden des Lichtbogenofens erhielten. Tatsächlich trat, entsprechend unseren Erwartungen, beim Einschmelzen dieser Stäbchen ein Versprühen des Metalls kaum mehr ein, und bei einer Stromstärke von 13—15 Amp. ließ sich ein glattes Abschmelzen erreichen. Stäbchen mit theoretisch genau berechnetem Kohlezusatz ergaben hierbei ein rein silberweißes, sauerstofffreies Metall mit 96—97,5% Vanadin und 4—2,5% Kohlenstoff, — je nach der Dauer der vorausgegangenen Reduktionsarbeit im Widerstandsofen; je kürzer dieselbe vorher gewesen war, ein um so reineres Vanadin konnte auch erhalten werden. Die Ursache hierfür war teilweise in der kohlenden Wirkung unseres Ofens, teilweise in der Bildung von Kohlendioxyd neben Kohlenoxyd zu suchen.

Stäbchen mit 6% Kohlenstoff weniger, als die Theorie voraussetzte, ergaben ein Metall mit 97,6% V und 2,4% O, solche mit 6% Kohlenstoff mehr ein Metall mit 94,6% V und 5,4% Kohlenstoff. Im letzteren Falle war ein Teil des Kohlenstoffüberschusses während der Schmelzarbeit im Lichtbogen verdampft. Es zeigte sich also, daß ein Vanadintrioxydkohlenstoffgemisch mit etwa 3% weniger Kohlenstoff als Gleichung I (s. o.) erfordert, unter den von uns hier eingehaltenen Vorsichtsbedingungen das reinste Metall ergeben.

b) Reduktion von Vanadintrioxyd mit Vanadincarbid. Nach den im vorausgehenden Abschnitt mitgeteilten Erfahrungen, denen zufolge das reine Vanadin in der Nähe von 1750° schmolz, und den folgenden Überlegungen, die zeigen werden, daß es bei 1715° schmilzt, konnte man hoffen, auch ein Tiegelmateriale zu finden, welches schmelzendem Vanadin genügend Widerstand leisten und dessen Darstellung aus Vanadintrioxyd und Vanadincarbid in unserem Widerstandsofen in einer einzigen Operation gestatten würde.

Von den verschiedenerlei Materialien schieden geschmolzene Magnesia, Tonerde und Kalk wegen ihrer geringen Feuerfestigkeit sofort aus (V_2O_5 schmilzt bei ca. 2000°); es blieb von den üblichen somit nur noch das bei etwa 2550° schmelzende Zirkondioxyd, über dessen Verarbeitung zu Tiegeln u. dgl. der eine von uns später berichten wird.

Das Vanadincarbid (VC) wurde 1904 zum erstenmal von Moissan durch Verschmelzen von Vanadinpentoxyd mit Kohle in seinem elektrischen Ofen dargestellt. Wesentlich einfacher und in seiner Zusammensetzung homogener erhält man es aus Vanadintrioxyd in unserem Widerstandsofen wie folgt¹¹⁾:

11) Daß wir es auch bei geeignetem Mischungsverhältnis durch Niederschmelzen unserer Stäbchen erhalten haben, soll hier nicht ausführlicher erörtert werden.

Ein auf 15 g Carbid berechnetes Gemisch von Vanadintrioxyd und Kohlenstoff wird mit wenig Stärkelösung durchfeuchtet (s. o.) in einen zu unserem Ofen passenden Kohletiegel von 120 mm Länge und 35 mm Durchmesser¹²⁾ eingestampft und innerhalb ca. 50° bis auf 2810° erhitzt. Bei dieser Temperatur ist das bei ca. 2750° schmelzende Carbid dünnflüssig. Da das Volumen des entstandenen Carbids nur etwa 3 ccm beträgt, kann der Tiegel nach dem Erkalten mit obigem Gemisch neu gefüllt und wieder in den Ofen bis zum Schmelzen des Carbids eingesetzt werden. Die Ausbeute an Carbid ist quantitativ. Seine Analyse ergibt: 80,9% V und 19,1% C (berechnet für VC 81,01% V und 18,99% C); es enthält also ca. 0,2% gelösten Kohlenstoff.

Das Carbid ist silberweiß, von ungewöhnlich hohem Metallglanz, ungemein hart und zeigt im Bruch stark glänzende kristalline Blättchen.

Seine Dichte ist bei 18,7°: 5,4048.

Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 2750° (bei 2690° war ein Kegelchen aus dem Material noch nicht angeschmolzen, bei 2760° hatte das Anschmelzen eben begonnen). Natürlich ist es bei so hohen Temperaturen sehr schwer, das Beginnen des Schmelzens (Abrundung der Spitze und Kanten) scharf zu beobachten.

Um aus Vanadincarbid und Vanadintrioxyd Vanadin zu erhalten, verfahren wir wie folgt:

Mit 6 g feingepulvertem Vanadincarbid mischen wir 4,76 g Vanadintrioxyd und stampften die mit etwas Stärkelösung durchfeuchtete Masse in einen Zirkontiegel. Nach vorsichtigem Anheizen wurde das Gemisch innerhalb 40' auf 1950° erhitzt und schmolz hierbei zu Metall zusammen. Auf dieses wurde nach dem Erkalten nochmals dieselbe Mischung aufgegeben, und das Einsmelzen in gleicher Weise wiederholt. — Das Metall ließ sich nur durch Zerschlagen des Tiegels aus diesem entfernen und mußte durch Schleifen auf der Carborundumscheibe von anhaftendem Tiegelmateriel befreit werden.

Die Analyse ergab: 98,11% V und 1,92% C.

Es ergibt sich also, daß der Umsatz von Vanadincarbid und Vanadintrioxyd schnell und bei hinreichend niedriger Temperatur vor sich geht, um sich im Zirkontiegel durchführen zu lassen.

III. Teil.

Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht und Verbrennungswärme von reinem Vanadin und von einigen seiner Vanadinoxyd- und Carbidlösungen.

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.

a) Der Schmelzpunkt. Ein möglichst spitzkegelförmiges Stück jeder Probe wurde fest in

¹²⁾ Über die sonstigen Dimensionen dieses unsrem früheren (diese Z. 24. 1459 [1911]) gegenüber wesentlich vergrößerten Ofens gedenken wir an anderer Stelle zu berichten.

ein passendes, mit einer Schicht geschmolzenen Vanadincarbids ausgekleidetes Loch im Boden eines einseitig ausgeschnittenen Kohletiegels von 18 mm Durchmesser eingedreht; sodann setzten wir den Tiegel auf ein dünnes Kohlestäbchen, das unten durch ein Magnesiaröhrchen isoliert im Kopf der unteren Stromzuführung befestigt war, und zwar so, daß das Kegelchen durch das Fenster des Ofens während des Erhitzens genau beobachtet werden konnte. Nun wurde der Ofen evakuiert, und seine Temperatur langsam gesteigert, während der Kegel im Tiegel andauernd beobachtet, und die Tiegeltemperatur immer wieder gemessen wurde. Sobald sich die Kegelspitze neigte, oder eine Abrundung seiner Kanten eintrat, lasen wir die Temperatur des Tiegellinneren drei- bis viermal rasch ab und notierten das Mittel dieser Ablesungen als Temperatur beginnenden Schmelzens für die betreffende Legierung. Das Umsinken des Kegelchens folgte meist so rasch hinterher und war meist auch so schlecht zu erkennen, daß wir auf die Bestimmung der Punkte beendeten Schmelzens verzichten mußten.

Die Bestimmung der Temperaturen beginnenden Schmelzens wurde für jede einzelne Legierung zwei- bis dreimal im evakuierten Ofen wiederholt.

Nur beim reinen Vanadintrioxyd fanden wir es, der starken Verdampfung dieses Oxydes wegen, besser, anstatt im Vakuum, in einer Stickstoffatmosphäre von Atmosphärendruck zu arbeiten; wir erhielten das Oxyd dann ohne irgendwelche Reduktion und ohne wesentliche Veränderung seiner Masse infolge von Verdampfung als glasharte, schwarze, dicht geschmolzene Masse.

Die ermittelten Daten haben wir zu der folgenden Tabelle vereint:

Tabelle I.

Temperaturen beginnenden Schmelzens

Legierung	I. für Vanadin-Sauerstoff			Legierung	II. für Vanadinkohlenstofflegierungen		
	Vanadin %	Sauerstoff %	Schmelz- temperat.		Vanadin %	Kohlenstoff %	Schmelz- temperat.
1	68,08	31,92	2000°	1	98,85	1,15	1863°
2	74,23	25,77	1935°	2	97,36	2,69	2185°
3	84,04	15,96	1828°	3	97,03	2,97	2230°
4	97,64	2,36	1734°	4	95,59	4,41	2375°
				5	93,99	6,13	2515°
				6	90,73	9,29	2675°
				7	89,80	10,20	2705°
				8	86,10	13,90	ca. 2750°
				9	81,50	18,50	„ 2730°
				10	80,99	19,01	„ 2750°

Aus ihnen erhält man durch graphische Aufzeichnung die folgende auf S. 55 befindliche sehr interessante Schmelzkurve.

Aus dieser Kurve ergibt sich der Schmelzpunkt des reinen Vanadins völlig eindeutig zu 1715°¹³⁾.

¹³⁾ Z. f. Elektrochem. 11, 3, 45.

W. v. Bolton hatte als Schmelzpunkt seines Metalles 1680° gefunden, eine Analyse dieses Metalles aber nicht gegeben¹⁴⁾.

H. v. Wartenberg fand als Schmelzpunkt reinen 97%igen Vanadins 1707° und 1712°; doch fehlte auch hier eine Totalanalyse des Metalles¹⁵⁾.

Das Vanadin scheint mit seinen Oxyden bis zum Trioxyd in flüssiger wie fester Form weitgehend mischbar zu sein, ein Verhalten, das im gleichmäßigen Abfall der Kurve auf der Sauerstoffseite vom reinen Trioxyd bis zum reinen Vanadin seinen Ausdruck findet. Dafür ist die Löslichkeit des bei Kohlenstoffüberschuß sich bildenden Carbids im reinen Metall sehr gering; dementsprechend beobachtet man bei vorsichtigerem Schmelzen carbidreicherer Reguli stets ein Ausaugen leichter schmelzenden Metalles. Der steile Anstieg der Kurve auf der Kohlenstoffseite, das scheinbar völlige Fehlen eines Eutektikums und der schießliche Übergang der steil ansteigenden Kurve in eine Horizontale stehen damit völlig im Einklang. Mit steigendem Carbidgehalt gewinnen die Kegel rasch an Stabilität; schließlich rücken der immer geringer werdenden Menge leichter schmelzenden Eutektikums wegen der Punkt sich tbaren beginnenden Schmelzens und der Schmelzpunkt des Carbids selbst immer näher zusammen, so daß von einem gewissen Kohlenstoffgehalt ab unsere immerhin etwas rohe Schmelzpunktsbestimmung Differenzen zwischen beiden Punkten mit Sicherheit nicht mehr erkennen läßt und so zu einer fast horizontal verlaufenden Kurve der Punkte beginnenden Schmelzens führt.

Unsere Kurve auf der Kohlenstoffseite erlaubt natürlich keine sicheren Schlüsse auf die Existenz oder Nichtexistenz weiterer Vanadincarbide; immerhin läßt sich ihr entnehmen, daß vanadinreichere Carbide, als vielleicht V_4C_3 , in den Schmelzen in größerer Konzentration nicht auftreten; wir wünschen damit aber auch nicht zu sagen, daß wir für die Existenz eines solchen Carbids einen Anhaltspunkt haben. Das einzige, sicher definierbare, weil an Kohlenstoff gesättigte Carbide ist das von uns oben beschriebene, der Zusammensetzung VC.

b) Das spezifische Gewicht. Die Bestimmungen wurden an den feingepulverten Proben mit Hilfe eines Pyknometers mit eingeschlifftem Thermometer sämtlich bei 18,7° ausgeführt und führten zu folgenden Werten:

¹⁴⁾ Verhdlg. d. Dtsch. Phys. Ges. XII, Hft. 3.

¹⁵⁾ Unserer Temperaturskala liegt hierbei der Schmelzpunkt des Goldes mit 1070° und derjenige des Platins mit 1757° zugrunde. Diese Z. 24, 1459 (1911).

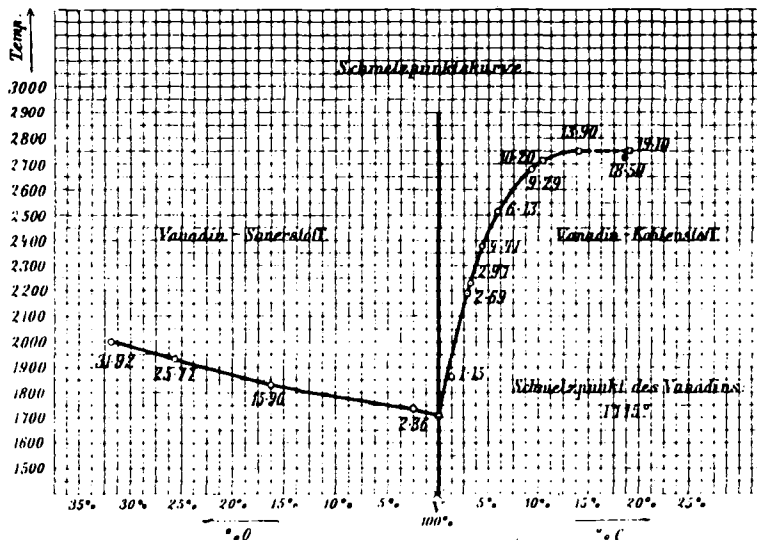


Fig. 1.

Tabelle II.
Spezifische Gewichte.

Legierung	Vanadin %	Kohlenstoff %	Sauerstoff %	Spez. Gewicht
4	96,46	3,37	—	5,6123
5	97,64	—	2,36	5,6420
6	94,44	5,41	—	5,5780
7	84,04	—	15,96	5,4080
8	98,11	1,92	—	5,6470
9	81,50	18,50	—	5,4048

Durch Eintragen dieser Werte in ein Koordinatensystem

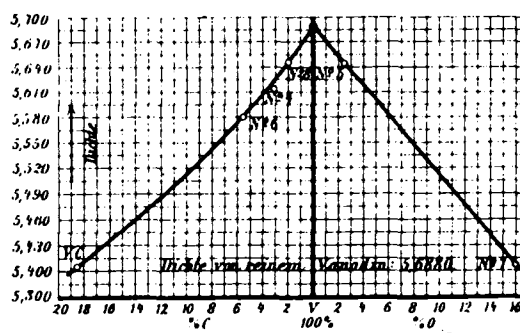


Fig. 2.

dessen Ordinaten die Dichten und dessen Abszissen die Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffprozente darstellen, erhält man zwei Kurvenzüge, deren Schnittpunkt als Dichte des reinen Vanadins 5,6880 bei 18,7° und als Atomvolumen bei derselben Temperatur somit 8,966 ergibt. (Atomgew. d. V gleich 51,0.)

c) Die Verbrennungswärme. Es gelangten die sehr fein gepulverten Legierungen Nr. 4, 5, 6 und 7 (s. 2. Abschn. dieses Teiles) zur Verbrennung. Die Verbrennung fand in der Ber-

thelotschen Bombe unter 15 Atm. Sauerstoffdruck statt. Der Wasserwert der Bombe inkl. Thermometer, Rührer und Quarztiegel wurde mit Hilfe reiner, sublimierter, scharf getrockneter Benzoesäure bestimmt, deren Verbrennungswärme pro Gramm wir mit 8,333 cal. (in Luft)¹⁶⁾ unseren Berechnungen zugrunde legten. Ein schmelzender Eisendraht brachte die Masse zur Entzündung; seine Verbrennungswärme setzten wir mit 1801 cal. pro Gramm ein. Bei allen unseren Verbrennungen benutzten wir Quarztiegel zur Aufnahme der Substanz; deren Anwendung hat sich als sehr empfehlenswert erwiesen, da dieselben 3—4 Verbrennungen hintereinander aushalten, ehe sie unbrauchbar werden, während Porzellantiegel zu diesen Arbeiten nicht zu gebrauchen sind. Die an zwei gegenüberliegenden Stellen mit Löchern versehenen Tiegel wurden zwischen die beiden Platinrohre (Sauerstoffzuleitung der Bombe) in an diesen angebrachte Stifte eingehängt.

Es erfolgte eine doppelte Bestimmung der Verbrennungswärme von jeder Legierung:

Legierung	Vanadin %	Kohlenstoff %	Sauerstoff %	Verbrennungswärme für 51,0 g Legierung in cal.
4	96,46	3,37	—	134 500 134 620
5	97,64	—	2,36	121 690 122 570
6	94,44	5,41	—	140 430 140 530
7	84,04	—	15,96	105 550 104 660

Eine quantitative Analyse ergab die Vollständigkeit der Verbrennung von Vanadin zu Vanadinpentoxyd im Sauerstoff unter 15 Atm. Druck.

Die Verbrennungswärmen der Legierungen wurden wieder in ein Koordinatensystem eingetragen (Fig. 3), und der sehr scharfe Schnittpunkt

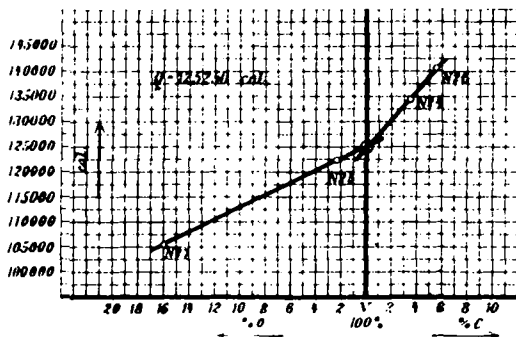


Fig. 3.

der beiden dadurch gebildeten Linien ergab als Verbrennungswärme von 1 g Vanadin zu Vanadinpentoxyd 2455,9 cal. und von 51 g Vanadin: 125 250 cal. resp. als Bildungswärme von 1 Mol. Vanadinpentoxyd (V_2O_5): 250 500 cal.

¹⁶⁾ Emil Fischer und Wrede, Z. physikal. Chem. **69**, 218 (1908).

Die Verbrennungswärme des Vanadins ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden; es konnte mit diesem Werte also die Grundzahl für die weitere Ermittlung der thermischen Größen der Vanadinverbindungen festgelegt werden.

Zusammenfassung

I. Teil. Reduktion des Vanadintrioxyds durch Aluminium. Sie führt mit Sicherheit zu ca. 95 bis 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 Vanadincarbid, mit dem das Oxyd bei etwa 2000° im Zirkontiegel einfach zusammengeschmolzen wird. (Hier wird auch die Darstellung von reinem Carbid 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 Vanadinpentoxyd ist = 2455,9 cal. und von 51 g = 125 250 cal. [A. 207.]

Zur Verwendung des Edison-Akkumulators in der Elektroanalyse.

Von A. THIEL.

(Eingeg. 4./12. 1911.)

Durch das Referat des Chemischen Zentralblattes werde ich auf die unlängst erschienene Veröffentlichung von O. Brunck¹⁾ über die Verwendung alkalischer Sammler und anderer Zellen für die Zwecke der Elektroanalyse aufmerksam, einen Gegenstand, der mich um so mehr interessiert, als ich selbst schon seit Jahren Versuche in derselben Richtung angestellt habe.

Die erste Anregung zur Heranziehung des alkalischen Sammlers gerade bei der Bestimmung des Silbers und seiner Trennung von anderen Metallen in saurer Lösung dürfte von A. Diedrichs in der von mir veranlaßten Arbeit: „Studien zur Bestimmung des Silbers auf elektrochemischem Wege“²⁾ gegeben worden sein (S. 14 u. ff.). Dort ist auch ausführlich erörtert, welche Umstände der Einführung der Methode von Küster und von Steinwehr in die Praxis hindernd im Wege gestanden haben; ferner werden Vorschläge zur vorläufigen Abstellung jener Übelstände gemacht. Auch findet sich dort die Ankündigung von Ver-

¹⁾ Diese Z. **24**, 1993 (1911). Chem. Zentralbl. **1911**, II, 1657.

²⁾ Dissertation Münster 1907.