

Über die Abscheidung von chemisch reinem Vanadium aus der Gasphase.

Von
G. Jantsch und F. Zemek.

Aus dem Institut für Anorganisch-chemische Technologie und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Bekanntlich sind die Verbindungen des Vanadiums, insbesondere die Halogenide und Oxyde, leichter zu Metall zu reduzieren als die entsprechenden Verbindungen der 4. Gruppe des periodischen Systems, und zwar kommen zur Darstellung des Metalles das Tri- und Tetra-chlorid bzw. Dijodid und das Tri- und Pentoxyd in Betracht.

Die Gewinnung von sehr reinem, über 99% Vanadium enthaltendem Metall wird durch die Stabilität der Vanadinitride und -karbide und das große Lösungsvermögen des metallischen Vanadiums für Wasserstoff erschwert. So beträgt z. B. die Aufnahmefähigkeit des Metalles für Wasserstoff bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck bis zu 72 Atom-% Wasserstoff und sinkt erst zwischen 760 und 800° auf 1 Atom-% ab. Der Karbid- und Nitridbildung ist es zuzuschreiben, daß in der Literatur das metallische Vanadium fast ausschließlich als sehr hart und spröde beschrieben wird, obwohl bereits *W. v. Bolton*¹ 1905 auf die Duktilität dieses Metalles hinweist.

Die unterschiedlichen Angaben über die physikalischen Eigenschaften, z. B. der Dichte, deren Werte zwischen 6,16 (*Hägg*²) bis 5,53 (*Hunter* und *Jones*³) schwanken, sind auf die „physikalische Unreinheit“ der Präparate infolge von Nitrid- und Karbidbildung zurückzuführen. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß auch der adsorbierte Wasserstoff für die

¹ *W. v. Bolton*, Z. Elektrochem. 11, 45 (1905).

² *G. Hägg*, Z. physik. Chem., Abt. B 11, 433, 444 (1931).

³ *M. A. Hunter* und *A. Jones*, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 44, 23 (1923).

Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften verantwortlich gemacht werden kann, da bereits *Kirschfeld* und *Sieverts*⁴ und auch *Hügg*⁵ zeigten, daß sich der aufgenommene Wasserstoff durch Abpumpen im Vakuum zum größten Teil beseitigen läßt. Durch Erhitzen des Vanadinpulvers auf 800° im Hochvakuum oder auf 1000° im Argonstrom konnten wir den Wasserstoff bis auf wenige hundertstel Prozent entfernen.

Über die Darstellung von metallischem Vanadium liegt eine Reihe von Veröffentlichungen vor, welche bis zum Jahre 1939 in der Monographie von *van Arkel* „Reine Metalle“⁶ zusammengefaßt wurden.

Neben *Roscoe*⁷, der bereits 1869 durch die Reduktion der Chloride mit Wasserstoff bis zu einem 91% Vanadium enthaltenden Metall kam, verwendeten noch *Hunter* und *Jones*⁸, *Morette*⁸, *Billy*⁹, *van Arkel*¹⁰ sowie *Döring* und *Geiler*¹¹ (99,9% V) die Reduktion des Tetra- und Trichlorids bzw. Dijodids als Darstellungsmethode für metallisches Vanadium. Bei den niederwertigen Halogeniden kann das Metall auch durch Disproportionierung entstehen, wobei dann höherwertiges Halogenid abdampft.

Bei der Reduktion von Chloriden verwendeten *Morette* und *Billy* (l. c.) Vanadintetrachlorid als Ausgangsstoff, jedoch handelt es sich bei beiden Darstellungsweisen nicht um eine Abscheidung von Vanadium aus der Gasphase, sondern *Billy* und *Morette* reduzierten zunächst das Tetrachlorid zu einem Gemisch von Tri- und Dichlorid, welches anschließend durch Magnesium bzw. Natrium zu Metall reduziert und der nichtreduzierte Anteil an Chloriden mit Wasser ausgewaschen wurde.

Zur zweiten Darstellungsmöglichkeit, nämlich der Reduktion der Oxyde, gehören die Methoden von *Marden* und *Rich*¹², *Ôya*¹³, *Vogel* und *Tammann*¹⁴, *v. Bolton*¹, *v. Wartenberg*, *Broy* und *Reinicke*¹⁵ sowie *Muthmann*¹⁶ (vgl. weiters *Kinzel*¹⁷ und *Pearson*¹⁸).

Die meisten auf diesen Wegen erhaltenen Vanadinmetalle sind spröde

⁴ *L. Kirschfeld* und *A. Sieverts*, Z. Elektrochem. **36**, 123 (1930).

⁵ *G. Hügg*, Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 444 (1931).

⁶ *A. E. van Arkel*, Reine Metalle, Berlin: J. Springer, 1939, S. 220.

⁷ *H. E. Roscoe*, Trans. Roy. Soc. **159**, 689 (1869).

⁸ *A. Morette*, C. r. acad. sci., Paris **200**, 1110 (1935).

⁹ *M. Billy*, C. r. acad. sci., Paris **158**, 578 (1914).

¹⁰ *A. E. van Arkel*, Metallwirtschaft **13**, 405 (1934).

¹¹ *Th. Döring* und *J. Geiler*, Z. anorg. Chem. **221**, 56 (1934).

¹² *J. W. Marden* und *M. N. Rich*, Ind. Eng. Chem. **19**, 586 (1927).

¹³ *M. Ôya*, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **19**, 235 (1930).

¹⁴ *R. Vogel* und *G. Tammann*, Z. anorg. Chem. **64**, 225 (1909).

¹⁵ *H. v. Wartenberg*, *J. Broy* und *R. Reinicke*, Z. Elektrochem. **29**, 214 (1923).

¹⁶ *W. Muthmann*, *L. Weiß* und *R. Riedelbauch*, Ann. Chem. **355**, 58 (1907).

¹⁷ *A. B. Kinzel*, Metallprogr. **58**, 315 (1950).

¹⁸ *W. B. Pearson*, J. Iron Steel Inst. **164**, 162 (1950).

und schwer bearbeitbar oder können erst durch Ausglühen im Argonstrom (*van Arkel*, l. c.) oder Hochvakuum in ein duktiles Metall umgewandelt werden. Es tritt hier die auch bei der Gewinnung anderer Metalle beobachtete Erscheinung ein, daß die reinen Metalle in ihren Eigenschaften grundverschieden gegenüber jenen Metallen sind, welche — manchmal auch nur in Spuren — Verunreinigungen enthalten. Als Ursache der Sprödigkeit des metallischen Vanadiums nimmt z. B. *van Arkel* (l. c.) Hydrid- und Nitridbildung an.

A. Reduktion von Vanadiumtetrachlorid mit reinstem Wasserstoff als Reduktionsmittel und Trägergas.

Bei unseren Versuchen legten wir größten Wert darauf, von einem möglichst reinen Tetrachlorid auszugehen, welches wir aus Ferrovanadin mit 46% Vanadium durch Chlorierung bei 665 bis 670° herstellten. Wir reinigten dasselbe durch Destillation bei zirka 170° im vorgereinigten Argonstrom unter Verwendung von großoberflächigen Füllkörpern. Dabei ist zu beachten, daß die Temperatur des Tetrachloriddampfes nicht über 190° ansteigt, weil bereits bei dieser Temperatur merklliche Disproportionierung beobachtet wird. Wie Analysen und funkenspektrographische Aufnahmen ergaben, war das Präparat frei von Oxychlorid, von Eisen und niederwertigen Vanadiumoxyden und stellt eine braunrote, ölige Flüssigkeit dar.

Der zur Reduktion des Vanadiumtetrachlorids und als Trägergas verwendete Wasserstoff muß vollkommen frei von Sauerstoff und Stickstoff sein. Er wurde derart gereinigt, daß wir den Sauerstoff an Palladiumasbest verbrannten. Der Stickstoff wurde durch Überleiten über auf 600° erhitztes, feinst gepulvertes Ferrovanadin, welches vorher gewaschen, im Vakuum getrocknet und entgast wurde, entfernt. Das durch die katalytische Verbrennung entstandene Wasser und die Feuchtigkeit des Wasserstoffes wurden mittels konz. Schwefelsäure bzw. Silikagel entfernt und schließlich durch Ausfrieren mit einem Kohlensäureschnee-Alkoholgemisch aus dem Gasstrom herausgenommen.

Eine möglichst genaue Kenntnis der Temperatur, bei welcher die Reduktion des Tetrachlorids zu metallischem Vanadium quantitativ verläuft, ist für die Reindarstellung wichtig. Je niedriger die Reduktionstemperatur gehalten werden kann, desto leichter ist es, den mit Tetrachlorid beladenen Wasserstoff mit einer Temperatur in die Reduktionszone einzuführen, bei welcher noch keine vorherige Reduktion des Vanadintetrachlorids zu Tri- bzw. Dichlorid eintritt. Diese Stoffe scheiden sich in fester Form ab und führen zu Verstopfungen des Zuleitungsrohres.

Die günstigste Arbeitstemperatur liegt bei 620°, bei welcher im abströmenden Wasserstoff kein Tetrachlorid mehr festgestellt werden konnte und das Reduktionsrohr nach Beendigung der Reduktion folgendes Aussehen zeigte (Abb. 1).

An der Eintrittsstelle des mit Tetrachlorid beladenen Wasserstoffstromes befindet sich ein metallisch glänzender, am Glas haftender

Überzug, der sich bei der Analyse als 98- bis 98,5%iges, mit Silizium verunreinigtes Vanadium identifizieren ließ. Über eine schmale Übergangszone, welche ein Gemisch von Vanadium und Vanadiumdichlorid darstellte, folgte der schon von *H. Rupp*¹⁹ beobachtete glimmerartige Belag von hellgrünem Dichlorid.

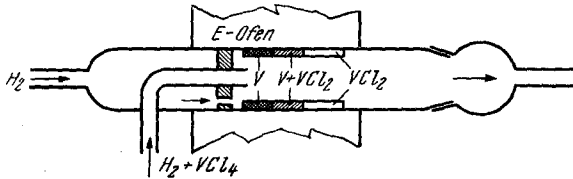


Abb. 1. Reduktionsrohr (Supremax).

Eine Erhöhung der Temperatur auf 680 bis 700° führte zwar zu einer quantitativen Verschiebung, so daß die auftretende Menge des Dichlorids geringer wurde, konnte jedoch die Entstehung desselben nicht verhindern.

Durch eine kleine Veränderung an der Reduktionsapparatur (Supremaxglas) konnten wir die Bildung des Dichlorids und des am Glas haftenden Vanadiumspiegels ausschalten (Abb. 2).

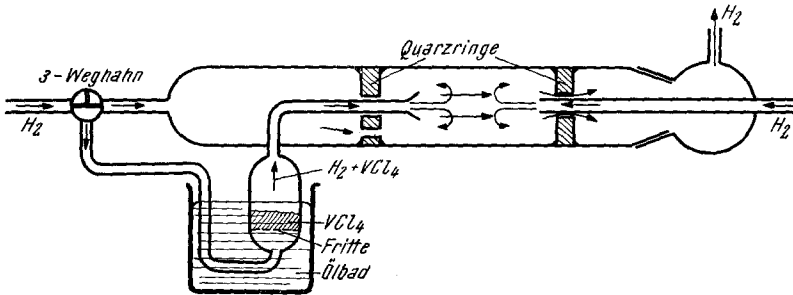


Abb. 2. Reduktionsapparatur.

Dem mit reinstem Vanadiumtetrachlorid beladenen Wasserstoff wurde in der Gegenrichtung ein reiner Wasserstoff zugeleitet. Der sich auf diese Weise bildende Gaswirbel ermöglichte eine innige Durchmischung in der Gasphase, wodurch ein schneller Ablauf der Reduktion gegeben war und ein Festsetzen des Tetrachlorids an der Wand des Reaktionsrohres und ein etwaiges Reagieren mit dem Glas verhindert wurde.

Wir erhielten das Vanadium als scheinbar voluminöses, grauschwarzes

¹⁹ Dissertation Technische Hochschule Graz (1950).

Pulver mit 99,0 bis 99,1% V, in welchem analytisch kein Stickstoff und Chlor bzw. Chlorwasserstoff nachgewiesen werden konnte.

Beim Erhitzen im Vakuum (10^{-5} mm Hg) auf 900 bis 1000° spaltete das Präparat Wasserstoff ab, der, tensimetrisch gemessen, 0,8 bis 1% ergab.

Die spektrographische Untersuchung des Hochfrequenzfunken nach *Fuessner* ließ keine metallische Verunreinigung erkennen. Die dabei angewandte Menge des metallischen Vanadiums betrug 40 bis 50 γ .

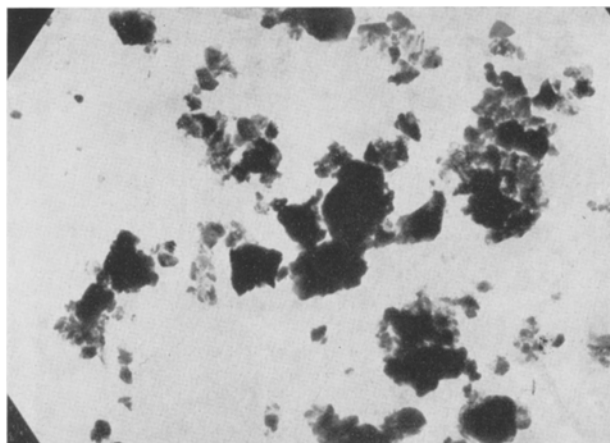


Abb. 3. Vanadiumpulver. Elektronenmikroskopische Aufnahme (6000 \times).

Die letzte Linie von Silizium (2881,6 Å), welche noch bei einem Gehalt von 0,1 γ Silizium, was auf die angewandte Menge des Vanadiums bezogen 0,03 bis 0,02% Si entspricht, sichtbar ist, liegt in drei schwachen Vanadiumlinien. Würde somit Silizium in einer größeren Menge vorhanden sein, als der Erfassungsgrenze entspricht, so müßte trotz der Koinzidenz mit Vanadium eine Verstärkung dieser V-Linien erkenntlich sein.

Die Vermessung der *Debye-Scherrer*-Aufnahmen ergab ein kubisch raumzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstante $a = 3,020$ Å, was mit den bisher in der Literatur angeführten Werten 3,04, 3,011, 3,0338 (*Neuburger*²⁰) 3,024 und 3,025 Å gut übereinstimmt.

Nach *Mathewsen, Spire* und *Samans*²¹ nimmt der Gitterabstand mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ab. Damit sind jedoch die auftretenden Schwankungen kaum zu erklären, denn der letzte Wert von 3,025 Å

²⁰ *M. C. Neuburger*, Z. Kristallogr., Abt. A **93**, 314 (1936).

²¹ *Ch. Mathewsen, E. Spire* und *C. H. Samans*, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. **19**, 357 (1931).

wurde von *Ketelaar*²² an einem nach dem Jodidverfahren hergestellten Vanadiumblech gemessen, welches sicher keinen Sauerstoff enthielt und doch nicht den hohen Wert erreichte, den *Neuburger* (l. c.) für den besten hält.

Die aus der elektronenoptischen Beugung unter Verwendung des *Riedmüllerschen* Doppelbeugungskopfes berechneten Gitterabstände zeigen eine maximale Abweichung von 0,03 Å.

Bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen Abb. 3 (6000×) und Abb. 4 (15000×) kann man erkennen, daß die von uns schon als

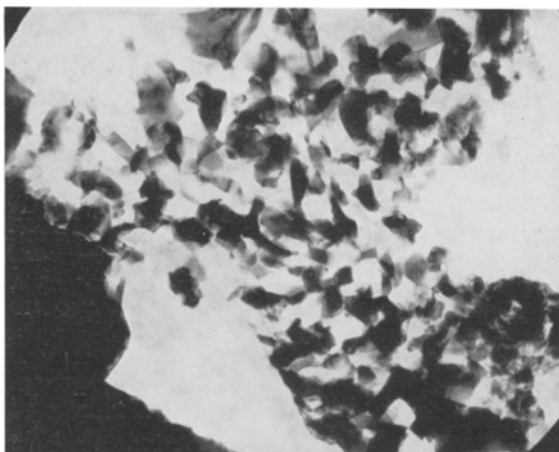


Abb. 4. Vanadiumpulver. Elektronenmikroskopische Aufnahme (15 000×).

Kriställchen angesehenen Aggregate eine Zusammenballung von sehr fest haftenden Teilchen mit einem Durchmesser von 0,2 bis 0,3 μ darstellen (Abb. 3 und 4).

Unter dem Lichtmikroskop scheint die Form der Teilchen kugelig zu sein; daß dies nicht der Fall ist, kann man auf den elektronenmikroskopischen Bildern einwandfrei erkennen.

B. Reduktion von Vanadiumtetrachlorid; Reduktionsmittel: reiner Wasserstoff, Trägergas: reines Argon.

Um einerseits die Teilreduktion des Vanadium(IV)-chlorids zu den festen Chloriden des 3- und 2wertigen Vanadiums, welche bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas bereits im Zuleitungsrohr (Temperatur 450 bis 500°) vor der Reduktionszone eintritt, wobei dasselbe

²² Dr. *Ketelaar*, Anorgan. chem. Inst. Leiden. Siehe *van Arkel*, Reine Metalle, Berlin: J. Springer, 1939.

durch die kristallisierenden niederwertigen Chloride teilweise oder ganz verstopft wird, zu verhindern und andererseits die Aufnahmefähigkeit des Metallpulvers für Argon zu messen, ersetzen wir den Wasserstoff durch Argon als Trägergas. Die Reduktion des Vanadium(IV)-chlorids erfolgte, wie unter A beschrieben, durch den von der Gegenseite in den Reduktionsofen einströmenden Wasserstoff. Anstatt des Supremax-glasses verwendeten wir in diesem Fall eine Reduktionsapparatur aus Quarz.

Das mit dem Argon einströmende Tetrachlorid wird vom entgegengesetzt zugeleiteten Wasserstoffstrom zum Teil zu einem an der Innenwand des Reduktionsrohres festhaftenden Metallspiegel reduziert, auf

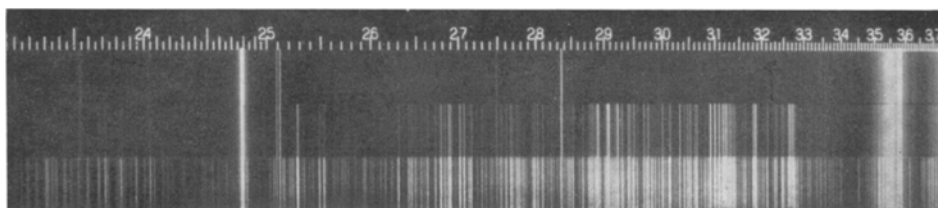


Abb. 5. Spektrum des Vanadiumpulvers mit Vanadium-Testspektrum.

welchem sich das pulverförmige Vanadium absetzt. Mit zunehmender Bedeckung des Metallspiegels durch das Metallpulver schreitet die Verspiegelung des Reaktionsrohres bis zum Ende des Reduktionsraumes fort. Nachdem das Rohr auf diese Weise vollständig durch einen festhaftenden Vanadinspiegel überzogen war, konnten wir keine Zunahme der Dicke desselben beobachten. Durch leichtes Neigen der Apparatur kann das lockere Pulver entfernt werden. Bei einer neuerlichen Reduktion von Tetrachlorid nimmt die Stärke des Belages, von der Eintrittsstelle des beladenen Argonstromes aus, zu. Bei mehrmaliger Unterbrechung der Reduktion und Entleerung des Rohres beginnt der metallische Überzug abzublättern und wird mit dem Metallpulver ausgetragen.

Die qualitative Untersuchung des erhaltenen Produktes auf Stickstoff, Chlor und Chlorid war negativ.

Zur Bestimmung der im Pulver etwa enthaltenen Vanadiumoxyde wurde eine gewogene Menge desselben im Sauerstoffstrom zu Pentoxyd verglüht und die Gewichtszunahme $V \rightarrow V_2O_5$ mit der aus der Einwaage theoretisch berechneten verglichen. Der Unterschied betrug im Durchschnitt 0,3 mg bei einer Einwaage von 1 g Metallpulver.

Die spektralanalytische Untersuchung zeigte keine Verunreinigung der Substanz durch Metalle (Abb. 5).

Da die Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises von Silizium verhältnismäßig gering ist und etwaige auftretende Silizium-

linien vom Vanadiumspektrum überdeckt werden, haben wir mit Oxychinolin-Chloroform extrahiert, das Silizium mit Tylose angereichert und den Rückstand spektrographiert. Nach Abzug des in der Tylose enthaltenen Siliziums, welches wir ebenfalls spektrographisch feststellten, ergab sich ein Gehalt von 0,01 bis 0,03% Si, in Übereinstimmung mit dem unter A beschriebenen Vanadium.

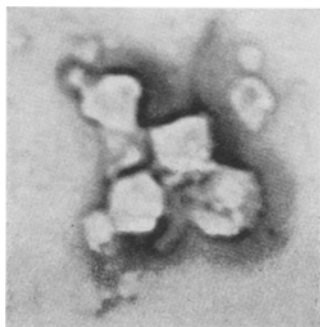


Abb. 6. Vanadiumpulver. Elektronenmikroskopische Aufnahme. (30 000 \times nachvergrößert.)

Diese Untersuchungen zeigen, daß es sich bei dem vorliegenden Vanadiumpulver um eine Substanz mit mindestens 99,95% V handelt, welche außer Spuren von Silizium keine Fremdmetalle enthält.

Weiters konnte festgestellt werden, daß das auf die Art erzeugte Pulver — zum Unterschied von dem bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas fast 1% H₂ enthaltenden Vanadium — praktisch kein Argon ad- oder absorptiv gebunden enthält. Damit entfällt die bei der Verwendung von Wasserstoff als Trägergas stets nötige Erhitzung zur Austreibung des adsorptiv gebundenen Gases.

Abb. 6 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme der Vanadiumteilchen bei 30000facher Vergrößerung.

Herrn Prof. Dr. *H. Heritsch* und den Herren Priv.-Doz. Dr. *P. Paulitsch* und Dr. *F. Pohl* sowie Herrn Dr. *F. Grasenick* danken wir auch hier bestens für ihre freundliche Mithilfe.