

kalischer Hinsicht unterscheiden sie sich von den Gliedern der Stickstoffgruppe durch ihre schwierige Schmelzbarkeit. Tantal ist eines der schwierigst schmelzbaren bekannten Elemente.

Vanadin V.

Atomgewicht 50,7.

596. Vanadium ist ein sehr verbreitetes Element, kommt jedoch fast stets nur in Spuren vor. Man findet es vor allem in zahlreichen Eisenerzen, und die Schlacken mancher Hütten (Creuzot) sind reich genug daran, um industriell auf das Metall verarbeitet zu werden. Auch im Ackerboden kommt es vor, und manche Pflanzen (Zuckerrüben) nehmen es gerne auf. Man kann es aus der Pechblende darstellen; das richtige Vanadiummineral ist jedoch der Vanadinit $Pb_2(VO_4)Cl$. Es gibt verschiedene Aufschließmethoden dieses Minerals; alle bezwecken, das Vanadium in Vanadinsäureanhydrid V_2O_5 überzuführen. Nach der einen löst man den Vanadinit in Salpetersäure auf, macht mit NH_3 alkalisch, dann fällt man Blei mit H_2S ; Vanadium bleibt als Ammoniumsulfovanadat gelöst. Das Sulfosalz wird durch eine Säure zersetzt, Vanadiumsulfid fällt aus. Es wird mit KNO_3 geschmolzen und in leicht wasserlösliches Kaliumvanadat verwandelt. Der Lösung wird NH_4Cl zugesetzt, das schwer lösliche Ammoniummetavanadat $(NH_4)_3V_3O_9$ kristallisiert aus. An der Luft geglüht, gibt es Vanadinsäureanhydrid V_2O_5 . Durch dessen Reduktion mit „Mischmetall“ stellt man Vanadiummetall her (vgl. 575). Will man das Metall geschmolzen erhalten, so muß der Ofen von außen mit Thermit geheizt werden. Es ist ein weißes Metall von deutlich kristallinischer Struktur, härter als der Quarz und ziemlich brüchig. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch (1680° ?), das spezifische Gewicht beträgt 5,5. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In der Wärme verbrennt es und geht in Vanadinsäureanhydrid über. Zum Sauerstoff besitzt es große Affinität und die Reduktion der niederen Oxyde ist außerordentlich schwierig. Mit Stickstoff verbindet es sich leicht. Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es leicht an. Die Legierungen von Eisen und Vanadium besitzen große technische Bedeutung (vgl. Eisen).

597. Die Verbindungsarten des Vanadiums sind zahlreich; wie der Stickstoff erweist sich das Vanadium als zwei-, drei-, vier- oder fünfwertig.

Die Vanadinoxydulsalze entstammen einem violetten Ion V'' , dessen reduzierende Eigenschaften besonders stark sind. Es ist bestrebt, in das dreiwertige V''' -Ion überzugehen. Wasser zersetzt es unter Wasserstoffentwicklung und bindet fast augenblicklich den Luft-sauerstoff.

Das Vanadinoxydul VO stellt man durch Reduktion von Vanadylchlorid $VOCl_2$ mit Wasserstoff dar. Es ist ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver, das die Elektrizität leitet, und das früher als das Vanadiummetall angesehen wurde, jedoch ein freies Radikal ist, das Vanadyl.

Das Vanadinchlorür VCl_2 entsteht durch Reduktion von VCl_4 mit Wasserstoff. Es ist in Wasser löslich, zersetzt es aber unter Bildung von Vanadinchlorid.

Das Oxydulsulfat ist ein Vitriol.

Vanadinoxydsalze. Das dreiwertige Vanadinion ist grün und weist Ähnlichkeiten mit den anderen dreiwertigen Ionen (Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++}) auf. Wie diese bildet es Alaune, und seine Salze unterliegen einer tiefergehenden Hydrolyse; doch nähert es sich mehr dem Fe^{+++} als dem Cr^{+++} und Al^{+++} , denn sein Hydroxyd ist in Basen nicht löslich. Von den dreiwertigen Ionen unterscheidet es sich durch seine deutlich reduzierenden Eigenschaften; es strebt danach, vierwertig zu werden. Die Vanadinsalze reduzieren das Silberion. Man erhält Vanadinsalze durch kathodische Reduktion des Vanadinsäureanhydrids in saurer Lösung oder durch Auflösen von Vanadinoxyd.

Vanadinoxyd V_2O_3 stellt man durch Reduktion von Vanadinsäureanhydrid mit Wasserstoff bei hoher Temperatur dar. Es ist eine kristallinische Substanz, die an der Luft in V_2O_4 übergeht. Im Stickstoffstrom erhitzt, gibt sie unter Sauerstoffabgabe VN, Vanadinitrid. Dieser ungewöhnliche Ersatz von Sauerstoff durch Stickstoff beweist, wie beträchtlich die Affinität zum Stickstoff sein muß.

Das Vanadintrichlorid entsteht durch Zersetzung des Tetrachlorids $VCl_4 = VCl_3 + \frac{1}{2} Cl_2$. Es ist zerfließlich, die Lösung ist stark sauer, die Farbe ist braun, nicht grün. Diese Farbe rührt von der Hydrolyse und der Bildung des kolloidalen braunen $V(OH)_3$ her.

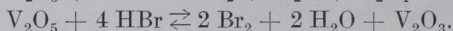
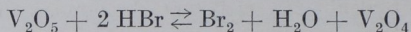
Das Tetrachlorid VCl_4 entsteht durch direkte Vereinigung, ist flüssig und siedet bei 154° . Selbst bei gewöhnlicher Temperatur dissoziiert es in Trichlorid und Chlor. Wasser zersetzt es augenblicklich unter Bildung von Vanadylchlorid. Das vierwertige Vanadin bildet keine Ionen, denn V^{++++} kann in Gegenwart von Wasser nicht bestehen. Es wird von ihm augenblicklich unter Entstehung eines zweiwertigen Metallions VO^{++} hydrolysiert, des Vanadyls, eines metallischen Radikals, von dem sich alle Salze des vierwertigen Vanadiums ableiten. Das Ion Vanadyl ist blau. Das Oxyd des Vanadyls $VO = O$ stellt man durch Reduktion von Vanadinsäureanhydrid mit Schwefligsäureanhydrid dar. Das entsprechende Hydroxyd $O = V(OH)_2$ besitzt gleichzeitig die Eigenschaften einer schwachen Säure und Base. Mit Basen bildet es Salze, die Vanadite, und ebenso mit Säuren Vanadylsalze. Die Vanadylsalze sind nicht bestrebt sich zu oxydieren.

Das Chlorid des Vanadyls $VOCl_2$ aus $VCl_4 + H_2O$ ist fest, kristallinisch und bildet mehrere Hydrate. Viel Wasser hydrolysiert es vollständig.

Abkömmlinge des fünfwertigen Vanadiums: Die Verbindungen dieser Art sind die einzigen wichtigen Verbindungen des Vanadiums, das sich darin wie ein Metalloid dem Phosphor analog verhält.

Das Vanadiumpentoxyd oder Vanadinsäureanhydrid V_2O_5 ist eine kristallinische orangefarbene Substanz, die bei Rotglut schmilzt und in

Wasser unlöslich ist. Sie läßt sich leicht zu V_2O_4 oder V_2O_3 reduzieren und verhält sich daher wie ein Oxydationsmittel



Die Halogenwasserstoffsäuren mit Ausnahme von HFl werden oxydiert. Die Reaktion ist reversibel. Ebenso reduzieren Schwefligsäureanhydrid, Alkohol, phosphorige Säure. Die Reduktionen gehen fast augenblicklich vor sich. Andererseits führen kräftige Oxydationsmittel, wie Chlorsäure, die Vanadylverbindungen sofort in das Anhydrid oder Vanadinsäure über. Daraus geht hervor, daß Vanadinsäureanhydrid und seine Salze außerordentlich wirksame Katalysatoren für Oxydationsvorgänge sind. Sie geben Sauerstoff an die reduzierenden Stoffe ab und gehen sofort wieder in die höchste Stufe über, indem ihr Reduktionsprodukt einen energischem, aber langsam wirkenden Oxydationsmittel Sauerstoff entreibt. Man macht von dieser Eigenschaft in der Färberei Gebrauch, um Anilin vermittelt Kaliumchlorats zu oxydieren.

Die Ortho-, Meta- und Pyrovanadinsäuren kennt man nur in ihren Salzen. Macht man sie frei, so unterliegen sie sogar in wässriger Lösung einer teilweisen Wasserabspaltung und gehen in Hexavanadinsäure, $H_4V_6O_{17} = 6 H_3VO_4 - 7 H_2O$ über, die selbst in konzentrierter Lösung unter Bildung von Vanadinsäureanhydrid zerfällt.

Die Vanadate stellt man durch Einwirkung von Vanadinsäureanhydrid auf Basen oder Karbonate dar. Es kommen viele verschiedene Arten der allgemeinen Formel M_2O, nV_2O_5 vor. Die Ortho- und Pyrovanadate hydrolysieren sich stark unter Bildung der freien Basen und Meta- oder selbst Hexavanadaten.

Das wichtigste Vanadat ist das Ammoniummetavanadat $(NH_4)_3V_3O_9$. Es entsteht durch Zusatz von NH_4Cl zu einer Lösung von Alkalinivanadat. Das wenig lösliche Ammoniummetavanadat fällt aus. Es wird in der Färberei gebraucht.

Die Vanadate scheinen die Oxydationsvorgänge im Inneren des Organismus energisch zu katalysieren und werden in der Medizin verwendet. Sie sind giftig.

Das Vanadiumpentachlorid VCl_5 ist unbekannt, aber man kennt das $POCl_3$ entsprechende Chlorid, das Vanadinoxychlorid $VOCl_3$ (aus $V_2O_3 + Cl_2$). Es ist eine bei 107^0 siedende Flüssigkeit, die an der Luft raucht, und die Wasser unter Bildung von Vanadinsäureanhydrid zersetzt.

Niob Nb.

Atomgewicht 91.

598. Niobium ist ein sehr seltenes Element, das man immer zusammen mit Tantal findet. Das wichtigste Erz beider Elemente ist ein Gemisch von Eisenniobat und -tantalat. Überwiegt das Niobium, so heißt es Kolumbit; ist der Anteil des Tantals größer, so heißt es Tantalit.