

den Alkalibasen das Glas enthält, desto weniger schmelzbar und angreifbar ist es.

Das Glas wird hergestellt, indem man in Tiegeln oder im Siemensofen (Wannenofen) ein Gemisch entsprechender Teile weißen Sandes, Kalksteins und kohlen-sauren Natrons oder Kalis bis zum vollkommenen Schmelzen erhitzt. Man kann das Natriumkarbonat durch ein Gemisch von Natriumsulfat und Kohle ersetzen, das leicht von der Kieselsäure angegriffen wird.

404. Zu der Gruppe des Kohlenstoffes gehören noch zwei Metalloide von geringerer Bedeutung, das Titan und das Zirkonium, deren negativer Charakter noch weniger als der des Kohlenstoffes und der des Siliciums ausgesprochen ist. Zirkonium ist sogar ein Übergangselement zwischen den Metalloiden und den Metallen, und man kennt richtige, von ihm gebildete Salze.

### Titan Ti.

Atomgewicht 47,8.

405. Titan ist ein weit verbreitetes Element, kommt aber nirgends in großen Mengen vor. Man findet es hauptsächlich als Titandioxyd  $TiO_2$ , als Rutil, als Brookit und als Anatas. Häufig begleitet es das Eisen in seinen Mineralien und wird dann in der Schmelze wiedergefunden. Man stellt es geschmolzen her, indem man den elektrischen Lichtbogen im Vakuum zwischen Elektroden aus amorphem, zusammengepreßtem Titan übergehen läßt. Reduziert man Titansäureanhydrid durch Kohle im elektrischen Ofen, so erhält man immer ein kohlenstoffhaltiges Produkt. Durch Reduktion von Fluortitankalium mit Kalium erhält man amorphes Titan.

Titan schmilzt gegen 2300°. Seine Dichte beträgt 5,1. Es wird von Chlor, Brom und Sauerstoff bei hohen Temperaturen angegriffen. Seine Affinität zum Sauerstoff ist geringer als die des Siliciums; die Bildungswärme des Titansäureanhydrids beträgt 97 700 Kalorien. Bei Rotglut verbrennt es im Stickstoff zu einem Nitrid. Man kennt mehrere Verbindungen mit Chlor, ein Dichlorid  $TiCl_2$ , ein Trichlorid  $TiCl_3$  oder  $Ti_2Cl_6$  und ein Tetrachlorid  $TiCl_4$ . Die beiden ersten sind keine Säurechloride, das Trichlorid verhält sich sogar wie ein Salz und kann Hydrate bilden wie  $TiCl_3 \cdot 4 H_2O$ , eine grüne, kristallinische Verbindung. Seine wässerige Lösung ist violett gefärbt und besitzt ein starkes Reduktionsvermögen.

Das Tetrachlorid (aus  $TiO_2 + 2 C + 2 Cl_2$ , vgl. 397) ist im Gegenteil ein Säurechlorid. Es ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, die Wasser unter Bildung der Titansäure zersetzt. Hier wiederum erkennt man, daß, je höher die Valenz eines Elementes wird, desto mehr sein Metalloidecharakter zum Ausdruck kommt (vgl.  $SbCl_3$  und  $SbCl_5$ ). Das Titan-tetrafluorid (aus  $TiCl_4 + 4 HF$ ) ist fest. Mit 2 HF bildet es eine Titanfluorwasserstoffsäure, die sich zwar nicht frei darstellen ließ, deren Salze jedoch mit den Fluorsilikaten isomorph sind.

Es gibt mehrere Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Titan, jedoch die einzige, die gut untersucht ist, ist das Titandioxyd  $\text{TiO}_2$ , das dem  $\text{SiO}_2$  analog und wie dieses polymorph ist. Drei kristallisierte Modifikationen sind bekannt, Rutil, Brookit und Anatas. Im amorphen Zustand wird es durch Erhitzen der Titansäure  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  gewonnen. Das kristallisierte Anhydrid wird nur von  $\text{HF}$  und schmelzenden Basen oder Karbonaten angegriffen.  $\text{HF}$  gibt Fluortitansäure, Basen die Titanate. Das amorphe Anhydrid ist in konzentrierter Schwefelsäure löslich unter Bildung eines basischen Salzes  $\text{TiO} = \text{SO}_4$ , das von Wasser in der Wärme unter Bildung von Titansäure zersetzt wird.

Die Orthotitansäure  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  wird durch Neutralisation der Auflösung eines Titanats in Chlorwasserstoff mit  $\text{NH}_3$  erhalten. Sie ist ein weißes amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in der Kälte in starken Säuren löst. Mit einigen starken Säuren bildet sie Salze, ein basisches Sulfat konnte dargestellt werden. Diese Salze werden von Wasser hydrolysiert und selbst von schwachen Basen zersetzt. Dialysiert man ihre Lösungen, so bekommt man kolloidale Titansäure. Erhitzt man die Orthotitansäure, so geht sie erst in Metatitansäure  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  und dann in Titansäureanhydrid über. Die Titansäure ist eine sehr schwache Säure, deren Salze noch leichter durch Wasser zersetzbar sind als die Silikate. Zersetzt man ihre Lösung in einer Säure mit Wasserstoffsperoxyd, so nimmt sie eine sehr schöne, goldgelbe Färbung an, die durch die Bildung eines Peroxyds  $\text{TiO}_3$  verursacht ist, das man isolieren konnte, und dessen Bildung in wässriger Lösung dazu dienen kann, entweder das Titan oder Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen.

## Zirkonium Zr.

Atomgewicht 89,7.

406. Das Zirkonium ist ein seltenes Element, das man hauptsächlich als Orthosilikat findet, als Zirkon  $\text{ZrSiO}_4$ ; schmilzt man dieses Mineral mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so bekommt man ein wasserlösliches Natriumsilikat und unlösliches Natriumzirkonat. Das Zirkonat wird in einer Säure aufgelöst und die Lösung mit  $\text{NH}_3$  versetzt. Zirkoniumhydroxyd fällt aus und liefert durch Glühen Zirkoniumdioxyd  $\text{ZrO}_2$ . Durch Reduktion des Oxyds mit Kohle im elektrischen Ofen erhält man das metallische Zirkonium.

Wie seine Stammverwandten kommt das Zirkonium in mehreren allotropischen Modifikationen vor. Kristallisiert hat es das Aussehen eines Metalles und gleicht dem Antimon, ist aber viel härter. Die Dichte beträgt 6,5, der Schmelzpunkt liegt bei  $2350^\circ$ . Salz- und Schwefelsäure gegenüber ist es beständig, dagegen löst es Flußsäure augenblicklich auf. Bei  $200^\circ$  verbindet es sich mit dem Stickstoff.

Seine Verbindungen gleichen sehr denen des Titans. Man kennt nur eine Chlorverbindung  $\text{ZrCl}_4$ , einen festen, an der Luft rauchenden Körper. Die Fluorverbindung  $\text{ZrF}_4$  bildet mit den Fluormetallen Fluorzirkonate, die mit den Fluortitanaten isomorph sind.