

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.

Es gibt zwei Oxyde  $ZrO$  und  $ZrO_2$ ; das letztere ist das Zirkondioxyd (Zirkonerde). Man kennt zwei kristallinische und eine amorphe Modifikation. Diesem Oxyd entsprechen die Hydroxyde  $Zr(OH)_4$  und  $ZrO(OH)_2$ . Beide Hydroxyde haben mehr basische als saure Eigenschaften. Sie lösen sich in Säuren unter Bildung von Salzen auf, die beständiger als die des Titans sind, jedoch von Wasser unter Bildung basischer Salze zerlegt werden. Man kennt beispielsweise das Nitrat  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  und ein basisches Nitrat  $(NO_3)_2Zr(OH)_2 \cdot H_2O$ , beide im Wasser löslich. Stark erhitzte Zirkonerde besitzt ein starkes Lichtausstrahlungsvermögen und wird deswegen bei der Herstellung von Glühstrümpfen verwendet.

### Allgemeines über die Familie des Kohlenstoffs.

407. Die vier Metalloide dieser Familie besitzen in freiem Zustande große Ähnlichkeit; aber während in den vorhergehenden Gruppen das erste Element viel leichter schmelzbar war als seine Stammverwandten, ist der Kohlenstoff das wenigst schmelzbare aller bekannten Elemente.

Bei den Sauerstoffverbindungen weist der Kohlenstoff eine auffallende Abweichung auf. Während die Oxyde des Silicium, des Titans und des Zirkoniums feste, sehr schwierig oder gar nicht schmelzbare Körper sind, ist das des Kohlenstoffs ein Gas.

Die Wasserstoffverbindungen der Elemente dieser Gruppe besitzen weder sauren Charakter wie  $HFl$  oder  $H_2S$  noch basischen, wie man es bei  $NH_3$  beobachtet.

Die Fluorverbindungen mit Ausnahme von  $CF_4$  haben die Eigenschaft mit 2  $HFl$  Säuren des Typus  $H_2RFl_6$  zu bilden. Die Chlorverbindung des Kohlenstoffs  $CCl_4$  weicht auch ab. Die Chlorverbindungen des Siliciums, des Titans, des Zirkoniums sind Säurechloride, die Chlorverbindung des Kohlenstoffs ist eine absolut indifferente Verbindung.

Die untenstehende Tabelle gibt einige physikalische Konstanten der Glieder dieser Gruppe.

	Atomgewicht	Schmelzpunkt	Bildungswärme von			Schmelzpunkt von $RO_2$
			$RH_4$	$RFl_4$	$RO_2$	
Kohlenstoff .	11,92	—	18 600	—	94 300	— 56,7
Silicium . .	28,18	1500°	24 800	239 800	179 600	+ 1700
Titan . . .	47,79	2300°	—	—	97 700	+ 1560
Zirkonium .	89,7	2350°	—	—	—	—