

	Atomgewicht	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Atomvolum
Titan	48.1	?	nicht geschmolzen	?
Zirkonium	90.6	4.15	höher als Silicium	21.5
Cerium	140.3	6.73	sehr hoch	20.9
Thorium	232.5	11	sehr hoch	21.1

55. Titan.

$$\text{Ti} = 48.1.$$

Ein noch unbekanntes Metall wurde von Gregor 1789 im Menachanit oder Titaneisen entdeckt; andererseits fand Klaproth 1795 im Rutil ein neues Element, das er Titan nannte; 1797 wies er die Identität desselben mit dem „Menachine“ nach. Aus Titandioxyd, TiO_2 , bestehen drei ganz verschieden krystallisirende Mineralien: der Rutil, meist dunkelrothe quadratische Säulen, zu Zwillings- und Drillingskrystallen an einander gelagert; der Brookit, verschiedenartig gefärbte rhombische Tafeln; der Anatas, schwarzblaue oder gelbbraune quadratische Octaeder. Der rhombische Perowskit ist titansaure Kalk TiO_3Ca , und das mit Eisenglanz Fe_2O_3 , isomorphe Titaneisen $(\text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ ein Sesquioxyd, in welchem sich Eisen und Titan vertreten können. Das Titaneisen trifft man in oft sehr grossen rhomboëdrischen Krystallen (Norwegen, Amerika), in den aus Drusen und rosettenförmigen Gruppen bestehenden „Eisenrosen“ (St. Gotthard), sowie als mikroskopischen Gemengtheil in sehr vielen Gesteinen. Mit dem Zirkonium findet sich das Titan in verschiedenen Silicaten und in deren Zersetzungsproducten, also auch im Boden; trotz dieser Verbreitung gehört es aber doch zu den seltenen Elementen.

Freies Titan erhält man vielleicht durch Glühen von Natrium mit Kaliumtitanfluorid, TiF_6K_2 , im Wasserstoffstrom als graues, dem durch Wasserstoff reducirten Eisen ähnliches Pulver, das beim Erhitzen an der Luft mit blendendem Licht zu Dioxyd verbrennt, sich mit den Halogenen erst beim Erwärmen verbindet, siedendes Wasser langsam zersetzt und von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird. Da sich das Titan in der Hitze mit Stickstoff verbindet, sind jedoch die Schwierigkeiten bei seiner Isolirung noch nicht völlig überwunden worden.

Man kennt 3 Oxydations- und Chlorationsstufen des Titans.

1. Titanmonoxyd, Ti_2O_3 , entsteht in schwarzen prismatischen Krystallen, wenn man das Dioxyd im elektrischen Ofen schmilzt. Titandichlorid, Ti_2Cl_4 , schwarze, bei Rothglut flüchtige, sehr hygroskopische und leicht entzündliche Masse. Aus dem Sesquichlorid bei 440° mit Wasserstoff, indem Spaltung in das flüchtige Tetrachlorid und kaum flüchtige Dichlorid eintritt: $2 \text{Ti}_2\text{Cl}_6 = 2 \text{TiCl}_4 + \text{Ti}_2\text{Cl}_4$. Durch Ammoniak wird aus der Lösung des Dichlorids Titanmonoxydhydrat, $\text{Ti}_2\text{O}_4\text{H}_4$, als höchst oxydirbares schwarzes Pulver ausgefällt.

2. Titandioxyd (Titansäureanhydrid), TiO_2 , wird am leichtesten beim Glühen der Oxydhydrate als amorphes, weisses unschmelzbares Pulver erhalten. Aus dem nach verschie-

denen Methoden darstellbaren Dioxyd bekommt man ganz nach Belieben, je nach der angewandten Temperatur, die eine oder die andere der drei in der Natur auftretenden Formen. Beispielsweise erhält man durch schwaches Glühen des Titantetrachlorids oder Tetrafluorids mit Wasserdampf künstlichen Anatas, bei verstärkter Hitze (bis zu 1040°) Brookitkrystalle und beim heftigsten Glühen Rutil. In Säuren ist das Dioxyd nicht löslich, ausgenommen die wässrige Flusssäure. Die natürlichen Titandioxyde schliesst man durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat auf, löst in kaltem Wasser und kocht diese Lösung, wobei sich Titanoxydhydrat, als sehr schwache Base, ausscheidet. Man entfernt etwa beigemengtes Zinndioxyd durch ammoniakalisches Schwefelammonium und hierauf die in Eisensulfid und Mangansulfid übergeführten Metalle mit Salzsäure. — Titantetrachlorid, TiCl_4 , beim Glühen von Titandioxyd mit Kohle, im Chlorstrom, ist eine farblose Flüssigkeit vom specif. Gew. 1.76 und 0° und dem Siedep. 136.5° . An der Luft raucht es und löst sich in Wasser wie das Zinntetrachlorid unter starker Erwärmung; mit Ammoniak verbindet es sich zu Titanchloridammoniak, $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{NH}_3)_4$. — Titantetrabromid, TiBr_4 , Schmp. 39° ; Sdp. 230° . — Titantetraiodid, TiI_4 , rothe Octaeder oder Schuppen. Schmp. 150° . — Titantetrafluorid, TiF_4 , sehr zersetzliche Oeltropfen; die Lösung des Titandioxyds in Flusssäure enthält TiF_6H_2 , Titanfluorwasserstoff, dem SiF_6H_2 entsprechend und mit diesem isomorphe Salze gebend. — Titandioxyd- oder Titansäurehydrat, TiO_2H_2 , fällt mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung des Tetrachlorids als weisses Pulver, das man an der Luft trocknet. Im Exsiccator erhält man TiO_2H_2 . Beim Erhitzen gehen diese Hydrate unter plötzlichem Erglühen in Dioxyd über (s. o.). Von den Hydraten leiten sich die titansauren Salze oder Titanate ab; Kaliumtitanat, TiO_3K_2 , gelbe krystallinische Masse entsteht beim Schmelzen des Dioxyds mit CO_3K_2 , wird durch kaltes Wasser in ein saures Salz (Dikaliumorthotrititanat) und freies Alkali zerlegt. Calciumtitanat, TiO_3Ca , bildet den Perowskit (s. o.); andere Salze entsprechen den „Polytitansäuren“ in ähnlicher Weise, wie die Silicate den Polykieselsäuren. Mit starken Säuren bilden die Titanoxydhydrate andererseits, als schwache Basen, Salze, die meistens durch Wasser zerlegt werden; man kennt z. B. ein normales Titandisulfat, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; ein basisches Titansulfat, $\text{TiO}(\text{SO}_4)$; u. s. w.

3. Titansesquioxyd, Ti_2O_3 , erhält man durch Glühen des Dioxyds im Wasserstoffstrom; seine gewöhnlich kupferrothen Krystalle sind isomorph mit Eisenglanz Fe_2O_3 . Titansesquichlorid, Ti_2Cl_3 , aus Tetrachlorid mit Wasserstoff in glänzend violetten Blättchen; aus der wässrigen Lösung scheiden Alkalien das sich sofort oxydierende braune Sesquioxydhydrat ab. Dieser Verbindungsreihe entspricht auch ein Titansesquisulfat $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$. Das Titaneisen ist aus dem Sesquioxyd des Titans und demjenigen des Eisens zusammengesetzt.

Die den drei Oxydationsstufen entsprechenden Sulfide Ti_2S_3 , TiS_2 (goldgelbe luftbeständige Blättchen) und Ti_2S_2 sind auf trockenem Wege darstellbar.

Mit Stickstoff verbindet sich das metallische Titan bei erhöhter Temperatur (800°) direct zu Stickstofftitan, Ti_2N_2 . Wenn man Titandioxyd in trockenem Ammoniakgas glüht, entsteht ein blaues metallglänzendes Pulver (TiN_2 ?); durch Erhitzen von Titanchloridammoniak erhält man rothe metallglänzende Blätter, Ti_3N_4 , die früher für metallisches Titan gehalten wurden; u. s. w. Bei der Verarbeitung titanhaltiger Eisenerze bildet sich im Hohofen das Stickstoffcyanantitan, Ti_3CN_4 , in stark glänzenden, rothgelben Würfeln. Das im elektrischen Ofen neuerdings dargestellte Titancarbid, TiC , ist wie das analoge Siliciumcarbid (S. 105 u. 269) eine schön krystallinische, selbst gegen heisses Wasser beständige Substanz.

Die drei höheren Glieder der Titangruppe: Zirkonium, Cerium und Thorium haben durch ihre Verwendung für das Gasglühlicht (s. u.) wesentlich an Interesse gewonnen und konnten namentlich die Oxyde der beiden letzteren bei steigendem Bedarf auch entsprechend leicht zugänglich gemacht werden.