erhaltene Stoff auch nicht reines Silicium, sondern Silicium kalium war.

Wir kennen bisher bloſs ein einziges Oxyd des Siliciums, nämlich die Kieselerde, die ich bereits im vorigen Theil beschrieben habe. Diese Oxydationsstufe besitzt die ausgezeichnetsten Eigenschaften einer Säure, und alle Eigenschaften dagegen, welche eine Basis charakterisiren, fehlen ihr so gänzlich, daſs man ihr schon lange den Namen einer Säure, statt den einer Erde, hätte geben sollen. Sie besteht aus 49,7 Theilen Silicium und 50,3 Theilen Sauerstoff. Die directen Versuche, durch die Umänderung des Siliciumeisens in Kieselerde und Eisenoxyd, haben gezeigt, daſs die Erde ungefähr die Hälfte ihres Gewichts Sauerstoff enthält; aber die genauere, oben angeführte Zahl, ist aus der, durch sie gesättigten Quantität Base hergeleitet. Die Kieselerde giebt Verbindungen, worin der Sauerstoff der Basis entweder ihrem Sauerstoffgehalt gleich kommt, oder $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{6}$ davon ausmacht. Die Verbindungen, worin der Sauerstoffgehalt der Basis $\frac{1}{3}$, d. i. 16,766 ausmacht, dürften als neutral angenommen werden.

10. Titan.

Dieses Metall kommt im Urgebirge vor, und die Oxyde desselben machen mehrere Arten von Mineralien aus, nämlich Rutil, Anatas, Menachanit, Nigrin, Iserin u. s. w. Man trifft es in mehreren Europäischen Ländern, auch in Schweden, z. B. bei Käringbricka in Westmanland, an, wo das Titanoxyd beinahe rein, zufälligerweise von Chromoxyd verunreinigt, vorkommt.

Das Titan wurde im Jahre 1791 von einem englischen Geistlichen, W. Gregor, entdeckt, als er einen schwarzen, dem Schieſspulver ähnlichen Sand von Menachan untersuchte. Er nannte das Fossil Menachanit, und den neugefundenen Körper Menachin. Als Klaproth im Jahr 1794 den rothen Titanschörl (Rutil) untersuchte, fand er, daſs dieser aus einem unbekannten Me-

talloxyd bestand, dessen Radikal er den Namen *Titanium* gab. Bei der genaueren Untersuchung von Gregors Arbeit, fand man nachher, daſs Klaproth's neues Metall ganz dasselbe wie Menachin war.

Man erhält Titan im reducirten Zustande, wenn Titansäure, mit $\frac{1}{6}$ Kohlenpulver gemischt, in einen Tiegel eingelegt, und mit gestoſsenem Glase bedeckt wird, der Tiegel wird dann, auf die gewöhnliche Art verkittet, der gröſsten Hitze, die man nur hervorbringen kann, ausgesetzt. Das reducirte Titan ist im höchsten Grade schwer zum Schmelzen zu bringen; man erhält es meistens in einer glänzenden, kupferrothen, krystallinischen Masse. Das gewonnene Titan ist auſserordentlich hart, ritzt Glas und Stahl, sogar Agat, ist in' allen Säuren unauflöslich, und läſst sich nur vermittelst des Salpeters im Feuer oxydiren, wobei keine Detonation erfolgt, sondern es geschieht langsam, und das Stickstoffoxydgas entbindet sich mit Aufbrausen aus der geschmolzenen Masse.

Unsere Kenntnisse von diesem Körper sind durch einen Zufall sehr bereichert worden. Man fand im Laufe des Jahres 1822 bei dem Eisenwerke zu Merthyr Tydwill, in England, in der Eisenschlacke kleine rothe, glänzende, cubische Krystalle, die man für Schwefeleisen hielt, von welchen aber Wollaston entdeckte, daſs sie reines metallisches Titan sind. Diese Krystalle saſsen in einem geschmolzenen Eisenoxydulsilicat, aus dessen Höhlen sie hervorragten. Sie waren ganz klein und bildeten regelmäſsige Cuben, von denen die gröſsten nur $\frac{1}{40}$ C. Zoll groſs waren. Einige zeigten Lücken, wie von ausgefallenen cubischen Stücken, wie man dieses oft beim Kochsalz bemerkt. Sie ritzten Agat ganz deutlich. Vor dem Löthrohr waren sie völlig unschmelzbar, und verloren nur etwas von ihrem Glanze, welcher vom Borax wiederhergestellt wurde, indem das oxydirte sich darin auflöste. Weder Borax, noch kohlensaure Alkalien greifen die Krystalle an.

Die Verbindungen des Titans mit Sauerstoff sind neulich von Heinr. Rose näher untersucht worden. Er

hat gezeigt, daſs seine höhere Oxydationsstufe, weit entfernt eine Salzbase zu sein, wie man es vorher angenommen hatte, alle Eigenschaften einer Säure besitzt, und deswegen auch mit dem gröſsten Recht den Namen Titansäure verdient. Das Titan scheint auch eine niedrigere Oxydationsstufe zu haben, die mit dem Oxyd von Molybdän und Wolfram sehr viele Analogie hat, aber die noch nicht mit so vieler Sicherheit, wie die Säure, bekannt ist.

a) Das Titanoxyd wird erhalten, wenn Titansäure, ohne vorher mit Kohlenpulver gemischt zu werden, in einen Kohlentiegel, der mit einer kleinen Höhlung zu seiner Aufnahme versehen ist, eingelegt und der Reductionshitze ausgesetzt wird. Man erhält dann einen Klumpen, der auswendig mit einer glänzenden, krystallinischen, kupferrothen Rinde versehen ist; dieses ist Titanmetall, aber der gröſsere, innere Theil ist schwarz, und giebt, wenn er hart gedrückt wird, einen eisengrauen, etwas glänzenden Strich. Er ist in allen Säuren unauflöslich. Wenn man das mit metallischem Titan bekleidete Oxyd in Salpetersäure erhitzt, so scheint es, als löste sich das Titanmetall auf. Denn schon ehe die Säure zu kochen anfängt, entstehet auf der Oberfläche des Titans eine starke Gasentbindung, der bei der Auflösung so auffallend ähnlich, daſs ich lange glaubte, es löste sich auf. Nach langem Kochen wird es aber nicht verändert, das Metall bleibt unangegriffen da, und die Säure hat nichts aufgelöst. Die Ursache davon ist, daſs das Metall eine unendliche Menge von kleinen Krystallen darstellt, von deren Spitzen die Dämpfe der Säure sich weit leichter entbinden, als von der glatten Oberfläche des Glases, oder von der erdigen Bruchfläche des Oxyds. Dieser schwarze Körper wird nur sehr schwer oxydirt, wenn man ihn in offener Luft lange rothglühen läſst, und kann in glühendem Salpeter kaum oxydirt werden. Wenn man ihn vor dem Löthrohr in Phosphorsalz behandelt, wird er ohne Aufbrausen zum schwarzen, dunkelrothen oder hyazinthfarbigen Glase aufgelöst, ohne daſs einige Zeichen zur Reduction der Phosphorsäure sich

sich zeigen. Da man dieselbe Farbe des Glases erhält, wenn die Titansäure in Phosphorsalz aufgelöst, und die geschmolzene Kugel in der reducirenden Löthrohrflamme gehalten wird, so hat man Ursache, diese schwarze Masse für Titanoxyd anzusehen, welches dadurch auf dem trockenen Wege bereitet ist, daſs das Oxyd nur an seiner äuſseren Oberfläche mit der Kohle in Berührung kam, und also nur da völlig reducirt werden konnte. Man erhält es auf dem nassen Wege, wenn man in eine Auflösung von Titansäure in Salzsäure ein Stück Zink, Eisen oder Zinn legt. Die Flüssigkeit nimmt nach einer Weile eine klare Purpurfarbe an, und endlich wird die ganze Quantität des Titans vom Zink mit dunkeler Purpurfarbe niedergeschlagen. Es wird jedoch in diesem Zustande so leicht verändert, daſs es nicht auf einem Filtrum gewaschen werden kann, und daſs es sogar, in derselben Flüssigkeit gelassen, woraus es gefällt wurde, nach dem Niederschlagen allmählig sich oxydirt und wieder weiſs wird, obgleich die Luft keinen Zutritt hat. Es entwickeln sich dabei Luftblasen, die Wasserstoffgas zu sein scheinen.

Ein in länglichen Octaëdern krystallisirtes Titanoxyd kommt unter dem Namen Anatas, auch nach seinem ersten Fundorte Oisanit genannt, im Mineralreich vor, dessen Krystallform von derjenigen des Rutils so abweichend ist, daſs man sie als zwei verschiedene Körper angesehen hat. Dieser Anatas hat denselben grauen Metallglanz, als das auf dem trockenen Wege bereitete Titanoxyd, und wenn man es durchsichtig erhält, leuchtet es oft mit einer dunkelen Purpurfarbe, eben so wie das auf dem nassen Wege bereitete Oxyd. Doch habe ich es auch im Durchsehen gelblich gesehen. Es wäre möglich, daſs es reines natives Titanoxyd ist. Unglücklicherweise ist es eine so groſse mineralogische Seltenheit, daſs man, wenigstens jetzt noch, nicht hoffen kann, eine für eine nähere Untersuchung hinreichende Quantität davon zu erhalten.

b) Die Titansäure wird, nach Rose's Vorschrift, auf folgende Weise aus dem Rutil erhalten: Der Rutil

wird zum feinsten Pulver gerieben, geschlämmt, und mit 3 Theilen basischen, kohlensauren Kali's gemischt, womit er in einem Platinatiegel geschmolzen wird. Man laugt die geschmolzene Masse mit Wasser aus, welches das überflüssige Alkali aufnimmt, und saures titansaures Kali ungelöst zurückläfst. Sobald beim Waschen die abfiltrirte Flüssigkeit etwas trübe durchs Filtrum zu gehen anfängt, wird es abgenommen und in concentrirter Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung wird mit Wasser verdünnt und darauf gekocht, wobei der gröfste Theil der Titansäure gefällt wird, während Eisen- und Manganoxydul in der Auflösung zurückbleiben. Man kann die, noch von diesen zurückgehaltene Titansäure erhalten, wenn die überflüssige Salzsäure durch Abdampfen abgeschieden wird. Die niedergeschlagene Titansäure wird mit Wasser gewaschen, und wenn sie wie Milch durchs Filtrum zu gehen anfängt, wird das Waschwasser mit Salzsäure versetzt. Die auf diese Art erhaltene Titansäure enthält jedoch noch Eisen- und Manganoxydul, die entweder durch wiederholtes Kochen mit Salzsäure, oder am besten dadurch, dafs die Titansäure mit Hydrothionammoniak digerirt wird, weggenommen werden. Das Hydrothionammoniak nimmt aus der Titansäure Zinnoxyd auf, womit diese oft verunreinigt ist, und reducirt das Eisen- und Manganoxydul zu Schwefelmetallen, die dann von der Salzsäure leicht aufgelöst werden; die Titansäure wird dann mit salzsäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen. Sie hat dann eine weifse Farbe, und bleibt weifs nach dem Glühen, obgleich sie, so lange sie heifs ist, citronengelb erscheint. Langier schrieb vor, aus der Auflösung des mit Alkali geschmolzenen Rutils in Salzsäure, die Titansäure mit Kleesäure oder kleesaurem Ammoniak niederzuschlagen; aber sie enthält, auf diese Weise dargestellt, immer etwas Eisen, und erhält nach dem Glühen und Erkalten eine gelbliche Farbe.

Man kann die Verbindung der Titansäure mit den Säuren nicht als Salze ansehen. Sie haben viel Aehnlichkeit mit denen, welche die Wolframsäure mit den Säuren giebt. Sie röthen das Lackmuspapier sehr stark.

Rose hat gezeigt, dafs die Titansäure den überwiegenden Bestandtheil darin ausmacht, und dafs ihr Sauerstoff wenigstens 4 mal, und oft ein noch gröfseres Multipel von dem Sauerstoff der stärkeren Säure ausmacht. Die Titansäure verliert durchs Glühen ihre Verwandtschaft zu den Säuren gänzlich, und sie ist dann, wie mehrere andere metallische Säuren, auf dem nassen Wege in Säuren vollkommen unauflöslich. Sie mufs, um wieder aufgelöst werden zu können, mit Alkali geschmolzen und dann mit Salzsäure behandelt werden, wie oben angeführt worden. Schwefelsäure schlägt aus der gesättigten Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure eine Verbindung nieder, die, nach Rose, aus 76,83 Theilen Titansäure, 7,78 Theilen Schwefelsäure und 15,39 Theilen Wasser besteht. Das Wasser enthält 3, und die Titansäure 6 mal so viel Sauerstoff als die Schwefelsäure. Man erhält die Verbindung von Salzsäure und Titansäure nicht krystallisirt, sondern sie wird im Abdampfen zersetzt; was man als Krystalle davon angesehen hat, ist nur salzsaures Kali gewesen. Aus der Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure schlagen Phosphorsäure und Arsenicksäure weifse, gelatinöse Verbindungen mit der Titansäure nieder. Essigsäure und Bernsteinsäure fällen im Gegentheil nichts. Kleesäure und ihre Salze geben einen weifsen Niederschlag, der nach Rose aus 74,42 Th. Titansäure, 10,25 Th. Kleesäure, und 15,33 Th. Wasser besteht. Das Wasser enthält darin 2, und die Titansäure 4 mal so viel Sauerstoff als die Kleesäure. Weinsteinsäure schlägt die Auflösung des sauren titansauren Kali's in Salzsäure weifs nieder. Der Niederschlag ist im Aeufsern dem ähnlich, der durch Oxalsäure hervorgebracht wird; in verschlossenen Gefäfsen geglüht, wird er schwarz und metallischglänzend. Eine Infusion von Galläpfeln giebt einen bedeutenden, rothgelben Niederschlag, und wenn die Auflösung concentrirt war, erstarrt er wie Blut. Mit Blutlaugensalz soll die Auflösung der reinen Titansäure einen braunen, und die eisenhaltige einen bräunlichgrünen Niederschlag geben. Man behauptet, dafs Molybdänsäure und

Wolframsäure saures titansaures Kali auflösen soll, und zwar die erstere mit grüner, und die letztere mit blauer Farbe; dieses scheint jedoch eine nähere Untersuchung zu bedürfen.

Wenn es Titansalze gäbe, so gehören sie nur den Verbindungen des Oxyds mit Säuren. Hiervon weiſs man doch nicht mehr, als daſs die Auflösung in Salzsäure durch Zink eine Purpurfarbe erhält, aber daſs sich, auch in verschlossenen Gefäſsen, mit der Zeit ein weiſser Niederschlag absetzt.

Die Verwandtschaft der Titansäure zu den Salzbasen, ist hingegen weit ausgezeichneter, als ihre Verwandtschaft zu den Säuren. *Mit den Salzbasen giebt sie in Wasser unauflösliche Verbindungen.* Schmilzt man Titansäure mit kohlensaurem Kali oder Natron, so wird die Kohlensäure ausgejagt, und man erhält eine leichtflüssigere Masse, als das kohlensaure Alkali allein. Geschieht der Versuch im Kleinen, z. B. auf Kohle vor dem Löthrohr, so erhält man eine *geschmolzene Perle, die im Durchsehen mit gelblicher Farbe leuchtet,* und *die im Gestehen* perlengrau und facettirt wird. Hat man richtige Proportionen getroffen, wozu nur einige Uebung gehört, so hat die geschmolzene Perle die Eigenschaft, sobald sie zum Moment des Gestehens abgekühlt wird, welches grade eintrifft, wenn das Glühen endigt, unter dem Gestehen auf einige Secunden zum völligen Rothglühen erhitzt zu werden, welches durch das Freiwerden der gebundenen Wärme, die sie flüssig machte, herrührt. Wird der Versuch hingegen in einem Tiegel und mit überschüssigem Alkali gemacht, so besteht die geschmolzene Masse nach der Abkühlung, Rose's Versuchen zufolge, aus zwei Lagen, wovon die obere weiſs und kohlensaures Alkali ist, die untere dagegen eine schwachgelbliche Farbe hat, stark krystallinisch und von der oberen abgesondert ist, und aus titansaurem Alkali besteht. Dieses wird vom Wasser zerlegt, welches sich eines Theils der Base bemächtigt und ein saures Salz unaufgelöst zurückläſst, ohne bemerkenswerthe Spuren von der Titansäure aufzulösen. Säuren lö-

sen das saure Salz auf, wie ich schon vorher angeführt habe. Werden die sauren titansauren Alkalien ausgewaschen, so läuft die abfiltrirte Flüssigkeit klar durchs Filtrum, so lange sie noch alkalisch ist. Ist hingegen das Alkali völlig ausgeführt, so geht das Wasser etwas trübe durchs Filtrum.

Die Titansäure hingegen, die durchs Kochen der Auflösung des titansauren Kali's in Salzsäure erhalten worden, geht beim Aussüfsen sehr leicht durchs Filtrum. Es giebt wohl keinen Körper, der die Eigenschaft hat, so die Poren des dicksten Papiers zu durchdringen, wie die Titansäure. Enthält hingegen das Ausführungswasser eine Säure, ein Alkali, oder ein Salz, so kann man so ziemlich das Milchichtwerden des Ausführungswassers verhindern, vorzüglich wenn man es heifs anwendet.

Das Fossil, welches den Namen Rutil oder Titanschörl erhalten hat, ist native Titansäure mit einer geringen Quantität titansauren Manganoxydul und Eisenoxydul verbunden; und in den titanhaltigen Eisenerzen scheint Titan als titansaures Eisenoxydul enthalten zu sein.

Man hat von Zeit zu Zeit, bei Mineralanalysen, die Titansäure mit der Zirkonerde verwechselt, mit welcher sie viel Gemeinschaftliches hat; sie unterscheidet sich jedoch von ihr durch die Unauflöslichkeit auf dem nassen Wege in kohlensaurem Alkali, und durch ihre Eigenschaft, durch Borax und Phosphorsalz in der äufseren Flamme ein gelbes oder farbenloses Glas zu geben, welches in gutem Reductionsfeuer eine tiefe Purpurfarbe erhält, oder, nach ungleicher Quantität von sich bildendem Oxyd, dunkel schwarzbraun oder ganz schwarz wird. Wenn ein Theil der noch unreducirten Säure mit dem Oxyd im Glase gemengt ist, erhält zuweilen die Glasperle eine mehr oder weniger hell emaillblaue Farbe.

Die Zusammensetzung der Titansäure ist sehr schwer auszumitteln gewesen, und sie war lange unbekannt; aber sie ist neulich von Rose bestimmt worden. Er fand nämlich, dafs sie 33,93 pC. Sauerstoff enthält, und dafs ihre Sättigungscapacität die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts oder

16,975 ausmacht. Sie scheint indessen, so wie die Kieselerde, in mehreren Verhältnissen mit den Basen verbunden werden zu können, wo die Verschiedenheit zwischen den sauren, neutralen und basischen Salzen, wegen der schwachen Verwandtschaft der Säure zu den Basen, wenig merkbar ist.

Die titansauren Salze sind bisher nicht studirt, ich kann also hier nichts Specielles von ihnen anführen; aber es kommt, unter dem Namen Sphèn, ein Doppelsalz von titansaurer Kalkerde und kieselsaurer Kalkerde im Mineralreich vor, welches gewöhnlich durch seine schönen Krystalle ausgezeichnet ist.

Schwefeltitan wurde von Rose entdeckt, welcher diese Verbindung erhielt, als er, in einer weifsglühenden Röhre von Porzellan, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über Titansäure leitete. Die Schwefelung geschieht sehr langsam, ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, und erfordert eine starke und anhaltende Hitze. Man erhält das Schwefelmetall in grünen dichten Klumpen, die vom geringsten Reiben einen dunkelgelben, metallischglänzenden Strich annehmen, und welche, durch die feine Vertheilung der Substanz, sich, so wie Pulver von Talkerde, über die Haut zum metallglänzenden Ueberzuge einreiben lassen. In der Luft erhitzt, läfst es sich sehr leicht rösten und bildet Titansäure. In Säuren wird es nur langsam aufgelöst; Salzsäure entwickelt Schwefelwasserstoffgas; Königswasser oxydirt den Schwefel und hinterläfst den gröfsten Theil der Titansäure, wenn das Königswasser mit dem Schwefelmetall gekocht wird. In der Kälte erhält man einen grofsen Theil der Säure aufgelöst. Es wird von kaustischem Kali zersetzt; es bildet sich saures titansaures Kali, das unaufgelöst bleibt, wogegen basisches Hydrothionkali in der Flüssigkeit enthalten ist. Sie wird nicht von Hydrothionkali aufgenommen; und Schwefeltitan kann weder auf dem nassen Wege durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas gebildet werden, noch auf dem trockenen Wege durch Schmelzen mit Schwefel und Alkali, obgleich man das letztere angegeben hat. Die Auf-

lösung des letzteren in Wasser erhält zwar eine grünliche Farbe und enthält Eisen, wenn das Oxyd eine Beimischung davon enthielt; aber Säuren schlagen keinen Titan daraus nieder. Schwefeltitan ist, seiner Zusammensetzung nach, der Titansäure proportional, und es enthält, nach Rose, 50,69 Theile Schwefel.

Phosphortitan erhält man, nach Chenevix, wenn phosphorsaures Titan mit Kohlenpulver in einem Tiegel bei strenger Hitze geschmolzen wird. Die Verbindung ist metallisch, weiſs, spröde und körnig im Bruch.

Das Titan verbindet sich nur mit wenigen Metallen. Die Legirungen sind noch nicht untersucht.

Man bedient sich der Titansäure, um dem Porzellan an der Oberfläche eine gelbe oder braune Farbe zu geben.

11. Osmium.

Dieses Metall wurde 1803 von Tennant entdeckt. Es kommt im Platinasand vor, theils als ein Bestandtheil der Platinakörner, theils in einigen kleinen Körnern, die sich dem Ansehen nach von diesen wenig unterscheiden, aber die Wollaston an ihren gröſserem Glanz, ihrer völligen Ungeschmeidigkeit und gröſserem eigenthümlichen Gewicht, welches bis zu 19,5 geht, da dasjenige der Platinakörner selten über 17,7 reicht, entdeckt hat. Diese Körner bestehen aus einer Verbindung von Iridium mit Osmium. Durch zwei Methoden kann man das Osmium daraus erhalten: *a)* Man mischt entweder die erwähnten Körner, oder den in Königswasser unauflöslichen Theil des Platinaerzes mit Salpeter, und destillirt das Gemenge in einer gläsernen Retorte. Wenn die Retorte anfängt zu glühen, destillirt Osmiumoxyd als eine öhlähnliche Flüssigkeit über, die, erkaltet, fest wird, halb durchsichtig und farbenlos ist, und einen starken, unangenehmen Geruch hat, welcher zum Namen des Metalls, von Ὀσμὴ, Geruch, die Veranlassung gegeben. Das erhaltene Oxyd wird in Wasser aufgelöst, mit ein wenig Salzsäure versetzt und