Schwefelarsensäure von Cloez haben wir schon ähnliche Beispiele. Schliesslich will ich die erwähnten analogen Verbindungen, der Uebersicht wegen zusammenstellen :

Kohlensaures Ammoniumoxyd	2 (N H ₄ O, CO ₂),
Carbaminsaures Ammoniumoxyd	N H ₄ O, C N H ₂ O; CO ₂ ,
Cyansaures Ammoniumoxyd	N H ₄ O, C ₂ N O,
Ammoniumsulfocarbonat	2 (N H ₄ S, CS ₂),
Sulfocarbamins. Ammoniumsulfuret	N H ₄ S, C N H ₂ S; CS ₂ ,
Schwefelcyanammonium	N H ₄ S, C ₂ N S.

Ueber die Natur des metallischen Titans; von *F. Wöhler.*

(Aus den Abhandlungen der K. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen.)

Die schönen kupferfarbenen Würfel von Titan, deren Bildung in den Hohöfen so häufig beobachtet wird, sind nicht das, wofür man sie bis jetzt gehalten hat, sie sind nicht ein einfacher, sondern sie sind ein zusammengesetzter Körper. Sie bestehen aus einer Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan, zusammengesetzt nach der Formel : $\text{Ti C}^2\text{N} + 3 \text{Ti}^3\text{N}$. Diese Zusammensetzung wird durch die folgenden Thatsachen bewiesen :

Erhitzt man die Würfel in trockenem Chlorgas, so bildet sie bekanntlich liquides Titanchlorid, zugleich aber sublimirt sich in reichlicher Menge ein sehr flüchtiger Körper in kleinen, schwefelgelben Krystallen. Diese Krystalle sind eine Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid. Von Wasser werden sie unter Erhitzung aufgelöst und diese Lösung besitzt, nachdem man durch Quecksilber das freie Chlor daraus weggenommen

hat, den eigenthümlichen, so heftigen Geruch des Cyanchlorids, welches davon abdestillirt werden kann *).

Schmilzt man Titanwürfel als feines Pulver mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniakgas unter Bildung von titansaurem Kali.

Glüht man die zerriebenen Würfel in einem Porzellanrohr in einem Strom von Wasserdampf, so findet, wie schon Regnault beobachtete, eine reichliche Wasserstoffgasentbindung statt, aber leitet man dabei das Gas durch abgekühltes Wasser, so nimmt dieses den Geruch nach Ammoniak und nach Blausäure an, beide außerdem leicht nachweisbar durch alle ihnen eigenthümlichen Reactionen.

Wendet man zu diesem Versuche die Würfel unzerrieben an, so behält die entstehende Titansäure die Form abgerundeter Würfel. Aber betrachtet man sie bei ungefähr 300facher Vergrößerung, so erkennt man, daß sie aus einer Aggregation von zum Theil sehr wohl ausgebildeten, glänzenden Krystallen bestehen, und diese Krystalle haben merkwürdiger Weise die Form des Anatas. Es sind spitze Quadratocäeder meist mit starker Querstreifung der Flächen, von starkem diamantähnlichem Glanz, theils farblos, meist aber von nelkenbrauner Farbe; kurz es ist künstlicher Anatas mit allen Eigenthümlichkeiten dieses seltenen Minerals.

Die Feststellung der quantitativen Zusammensetzung der Würfel bot mancherlei Schwierigkeiten dar und veranlafte anfangs manchen fruchtlosen Versuch. Sie wurden zunächst aus

*) Man erhält diese Verbindung unmittelbar, wenn man Cyanchloridgas zu Titanchlorid leitet. Die Vereinigung geht unter starker Wärmeentwicklung sehr rasch vor sich. Die Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Körpers werde ich an einem andern Orte näher angeben. — Daß George, der Entdecker des Titanchlorids, dieser Krystalle nicht erwähnt, ist kein Beweis, daß er sie nicht erhielt, sondern ein Beweis, daß er sie nicht beachtete.

den Eisen- und Gestellsteinsmassen, worin sie in den Hohöfen vorzukommen pflegen, durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure und Schlämmen ausgeschieden und zuletzt durch concentrirte Flusssäure sorgfältig von fremder Beimengung gereinigt. Aber in diesem scheinbar reinen Zustande enthalten sie noch Graphitblättchen mechanisch eingemengt, und selbst auf den anscheinend reinsten bemerkt man unter starker Vergrößerung hier und da noch eisenschwarze Parthien von glänzenden Graphitblättchen aufsitzend, die nicht leicht zu entfernen sind.

Bei einem Versuche, wobei 1,4105 Grm. ausgelesener Würfel in luftfreiem trocknem Chlorgas verbrannt und bis zur völligen Erschöpfung geglüht wurden, blieb 0,025 oder 1,772 pC. eines lockeren, schwarzen Rückstandes, indem aufser dem liquiden Chlorid zugleich ein starkes Sublimat von krystallisirtem Titanchlorid - Cyanid erhalten wurde. Wasser zog aus dem schwarzen Rückstand 0,012 oder 0,85 pC. eines zertliefslichen Salzes aus, welches aus Chlorcalcium mit einer Spur Chlorkalium bestand. Der unlösliche schwarze Rückstand wog 0,013 oder 0,921 pC. und bestand aus mikroskopischen glänzenden Graphitblättchen.

Ich war anfangs geneigt, die Chlorcyan-Bildung überhaupt solchem blofs eingemengten Kohlenstoff zuzuschreiben und die eigentliche Substanz der Würfel für blofses Stickstofftitan zu halten. Allein mehrfache Versuche, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von dem gleich zu beschreibenden Stickstofftitan mit fein zerriebenem Roheisen-Graphit oder mit Zuckerkohle in trocknem Chlorgas das so charakteristische Titan-Cyanchlorid hervorzubringen, gaben keine Spur von diesem Körper. Hieraus ging also hervor, daß die Würfel zwar ungefähr 1 pC. Graphit als unwesentliche Einnengung, zugleich aber noch Kohlenstoff in Form von Cyan enthalten müssen.

Zur Bestimmung des Titangehaltes wurden drei analytische Versuche gemacht :

1) 1,6745 Grm. zerriebener, durch Schlämmen des Pulvers möglichst von Graphit befreiter Würfel wurden in einem Platinschiff in einem langsamen Strom von Sauerstoffgas verbrannt. Die Masse verglimmte mit weißem Feuer. Die gebildete Titansäure war in Folge dieser starken Verbrennungshitze sehr zusammengesintert und liefs daher eine unvollständige Verbrennung vermuthen. Sie wurde daher zum zweiten Mal in einem Sauerstoffstrom geglüht, und da sie dadurch an Gewicht noch zugenommen hatte, so wurde sie hierauf fein zerrieben und in einem Platintiegel über der Spirituslampe unter Luftzutritt einer sehr lange dauernden Glühhitze ausgesetzt, so lange bis sie nicht mehr an Gewicht zunahm. Sie war hell zimmtbraun und wog nun 2,133 Grm., entsprechend 76,58 pC. Titan in den Würfeln *).

2) 2,948 Grm. ausgesuchter, sehr fein zerriebener Würfel wurden bei starker Glühhitze in einem Porzellanrohr auf einem Porzellanschiff in einem lange anhaltenden Strom von Wasserdampf oxydirt. Die gebildete Titansäure wog 3,764 Grm., entsprechend 76,76 pC. Titan in den Würfeln.

3) 1,00 Grm. ausgesuchter ganzer Würfel wurden in einem Platintiegel in glühend schmelzendem zweifach-schwefelsaurem Kali aufgelöst. Die Oxydation geht auf diese Weise sehr rasch unter reichlicher Entbindung von schwefliger Säure vor sich, anfänglich unter Abscheidung eines leichten Schaumes von Graphit, der aber nach und nach ebenfalls verschwindet. Die vollkommen weisse Masse wurde in vielem lauem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag vollständig gewaschen und nach dem Trocknen geglüht. Er wog 1,355 Grm., entsprechend 81,47 pC. Titan. Da hier mit

*) Das Atomgewicht des Titans zu 301,55 genommen.

Wahrscheinlichkeit ein Rückhalt von Schwefelsäure und Kali zu vermuthen war, so wurde diese Titansäure mit größter Sorgfalt durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure wieder aufgeschlossen, die Masse in Wasser gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt und gewaschen. Sie wog nun nach dem Glühen, wobei sie unter Ammoniakgeruch verglimmte und bräunlich wurde, 1,305 Grm., entsprechend 78,46 pC. Titan in den Würfeln.

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ist 77,26 pC. Titan.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde der Versuch gemacht, sehr fein geriebenes Würfelpulver wie bei einer organischen Analyse mit Natronkalk zu glühen und den Stickstoff als Platinsalmiak zu bestimmen. Allein die Zersetzung ging auf diese Weise nur sehr unvollständig vor sich. Eben so wenig gelang es, das bei der Oxydation der Würfel in Wasserdampf entstehende Ammoniak auf diese Weise vollständig zu bestimmen, offenbar weil in der starken Glühhitze im Porzellanrohr zu viel Ammoniak wieder zersetzt wurde. Die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak durch Schmelzen mit Kalihydrat mißlang ebenfalls, weil das Glasgefäß noch vor der vollständigen Oxydation des Würfelpulvers durch das Kalihydrat durchfressen wurde.

Es wurde daher der Versuch gemacht, den Stickstoff durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali frei zu machen und als Gas aufzusammeln, was vollkommen gelang. Ausgesuchte, sehr fein zerriebene Würfel wurden in einer kleinen Retorte durch Zusammenschmelzen mit dem zuvor glühend geschmolzenen Salz aufgelöst. Der Hals der Retorte war mit Asbest, der mit concentrirter Kalilauge benetzt war, locker ausgefüllt. Zur vollständigen Wegnahme aller Kohlensäure und schwefligen Säure wurde er mit einer Röhre verbunden, die mit Stückchen von Kalihydrat gefüllt war. An dieser Röhre befand sich, nach Art der früheren Stickstoffbestimmungsmethode

bei der organischen Analyse, eine Gay-Lussac'sche Ableitungsröhre, durch die das Gas in einem graduirten Rohr über Quecksilber aufgesammelt wurde.

0,376 Grm. Würfel gaben 58,5 Cubikcentimeter Stickgas bei 17° C. und 753^{mm}. Druck, = 54,57 CC. bei 0° und 760^{mm}. Druck, = 0,0688 Grm. oder 18,30 pC. Stickstoff.

Es blieb nun noch die directe Bestimmung des als Cyan in den Würfeln enthaltenen Kohlenstoffs übrig. Bei der einen Titanbestimmung, durch Verbrennung der Würfel in Sauerstoffgas, wurde die gebildete Kohlensäure in einem Kaliapparat aufgesammelt. Von 1,6745 Grm. Würfel wurden 0,200 Kohlensäure erhalten, entsprechend 3,26 pC. Kohlenstoff. Allein da es sich zeigte, daß bei diesem Versuch die Verbrennung nur unvollständig stattgefunden hatte, so hatte diese Zahl nur in sofern Werth, als sie eine weitere Bestätigung war, daß die Würfel ausser dem Graphit noch chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten.

Die Würfel haben die auffallende Eigenschaft, als Pulver mit den Oxyden von Kupfer, Blei und Quecksilber gemengt und erhitzt, mit starker, funkensprühender Feuererscheinung und unter Reduction jener Metalle zu verbrennen. Die Wärmeentwicklung hierbei steigert sich bis zur Weisßglühhitze und ist so groß und so momentan, daß selbst das Kupfer in einer Glasröhre zu Kugeln zusammenschmilzt. Eben so heftig verbrennen sie als Pulver mit chlorsaurem Kali.

Diese leichte Oxydation konnte zu einer sicheren Bestimmung des Kohlenstoffs benutzt werden. Nach mehreren Versuchen zeigte es sich, daß das Bleioxyd, wegen seiner leichten Schmelzbarkeit, das geeignetste Mittel zur vollständigen Verbrennung war. Es wurde in Gestalt von schwach geglühter, halb zersetzter, vollkommen kohlensäurefreier Mennige angewendet und, zur Mäßigung der Verbrennung, in sehr großem Ueberschuß mit dem sehr feinen Würfelpulver gemengt. Die

Verbrennung geschah, wie bei einer organischen Analyse, in einem Glasrohr und mit Anwendung zweier Kaliapparate.

0,802 Grm. ausgesuchter Würfel gaben 0,134 Grm. Kohlensäure = 4,56 pC. Kohlenstoff, den als Graphit darin enthaltenen Kohlenstoff mit eingerechnet.

Nach diesen Analysen enthalten die Würfel in 100 Theilen, mit Vernachlässigung der kleinen, unwesentlichen, wahrscheinlich variirenden Menge von Calcium- und Kaliumverbindung:

Titan	77,26
Stickstoff	18,30
Kohlenstoff	3,64
Graphit	0,92
	<hr/> 100,12.

Geht man von dem Titangehalt aus und nimmt das Fehlende als Kohlenstoff und Stickstoff, so machen diese zusammen 22,74 aus, was mit der direct gefundenen gemeinschaftlichen Menge = 22,86 nahe genug übereinstimmt. Und bestimmt man, nach der gefundenen Titan- und Kohlenstoffmenge, den Stickstoffgehalt indirect aus dem Verlust, so beträgt er 18,18, was ebenfalls mit der directen Bestimmung = 18,30 hinreichend nahe stimmt.

Aus diesen Zahlen geht für die Zusammensetzung der Titanwürfel, nach Abzug des unwesentlichen, eingemengten Graphitgehaltes, die Formel $\text{Ti C}^2 \text{N} + 3 \text{Ti}^3 \text{N}$ hervor, nach welcher sie in 100 Theilen enthalten müssen:

Titan	78,00
Stickstoff	18,11
Kohlenstoff	3,89.

Das heisst sie bestehen in 100 Theilen aus:

Titancyanür	16,21
Stickstofftitan	83,79.

Ich hoffe, dafs es mir gelingt, diese beiden Verbindungen auch für sich darzustellen.

Man könnte vermuthen, daß die Würfel das C^2N in Form von sogenanntem Paracyan enthalten; allein da dieser Körper noch zu wenig genau untersucht ist, als daß man mit Ueberzeugung an sein Dasein glauben könnte, so würde diese Vorstellungsweise keinen größeren Werth haben, als die andere, die dadurch, daß aus den Würfeln wirklich eine Cyanverbindung hervorgebracht werden kann, viel größere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Was die Bildungsweise dieser Würfel betrifft, so halte ich es für unzweifelhaft, daß sie mit der in den Hohöfen schon so oft beobachteten Bildung von Cyankalium im Zusammenhang steht. Einige Versuche, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, scheinen diese Annahme vollkommen zu bestätigen.

Ein Gemenge von wasserfreiem Kaliumeisencyanür und Titansäure wurde in einem verschlossenen Tiegel über eine Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei der Nickel schmilzt. Es wurde eine braune, ungeschmolzene, poröse Masse erhalten, aus der Wasser nur noch Spuren von Cyankalium auszog. Bei 300facher Vergrößerung betrachtet, erkannte man darin überall, untermengt mit metallischem Eisen, ein Netzwerk von kupferfarbenen, stark glänzenden, feinen, kurzen Prismen, die unzweifelhaft aus der Substanz der Würfel bestanden. Bei Behandlung der Masse mit concentrirter Salzsäure wurde das Eisen unter heftiger Wasserstoffentwicklung aufgelöst, mit Zurücklassung eines braunen Pulvers, sehr ähnlich dem Pulver von zerriebenen Würfeln. Unter dem Mikroskop zeigte es sich als ein Gemenge von kupferfarbenen Nadeln mit einer schwarzen Substanz, nämlich Kohle. Beim Erhitzen an der Luft verglimmte es zu gelblicher Titansäure; beim Erhitzen mit Kupferoxyd verbrannte es mit Entwicklung von Weißglühhitze, indem das dabei reducirte Kupfer zu Kugeln schmolz. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelte es reichlich Ammoniakgas. Beim Erhitzen in Chlorgas gab es Titanchlorid und die Krystalle von Titan-

Cyanchlorid in Menge, unter Zurücklassung von pulveriger Kohle.

Bei einem zweiten Versuch wurde dem obigen Gemenge, um vielleicht zur besseren Ausbildung von Krystallen eine schmelzende Masse zu erhalten, noch eine kleine Menge kohlenaures Kali zugesetzt. Es wurde eine schwarze blasige Schlacke erhalten mit einem großen Eisenregulus, dessen Oberfläche gestrikt krystallinisch und theilweise mit kupferfarbenem Titan umgeben war, von dem sich aber weder im Innern noch in der Schlacke eine weitere Menge fand.

Die bis jetzt bezweifelte Angabe von Zinken *), daß die Titanwürfel in sehr hoher Temperatur flüchtig seyen, habe ich bestätigt gefunden. Einige Gramm reiner Titanwürfel wurden in einem kleinen lutirten Porzellantiegel, der, umgeben und bedeckt von einer dicken Lage Kohlenpulver, in einem größeren hessischen Tiegel stand, ungefähr eine Stunde lang Nickelschmelzhitze ausgesetzt. Die Würfel waren scheinbar unverändert geblieben, sie waren durchaus nicht zusammengesintert, aber etwas heller an Farbe und matter geworden. Unter dem Mikroskop zeigten sich die meisten Flächen matt und krystallinisch geworden, wie ein von Säure oberflächlich angegriffenes krystallinisches Metall; auch waren die Kanten nicht mehr so scharf wie zuvor. Dabei war die innere Seite des hessischen Tiegeldeckels kupferroth, wie verkupfert, geworden, zum Beweis, daß sich von den Würfeln ein Theil zu verflüchtigen angefangen hatte und gasförmig durch die Kohlenlage hindurchgegangen war. Der unglasirte Porzellantiegel war inwendig und auswendig schwarz geworden. Wahrscheinlich würde bei länger andauernder Hitze eine vollständige Verflüchtigung stattgefunden haben. Auch an den Würfeln, wie sie aus den Hohöfen kommen, sind zuweilen solche matten Flächen zu sehen, wie wenn nach ihrer

*) Pogg. Annal. Bd. XXVIII, S. 160.

Entstehung durch weitere Einwirkung der Hitze eine Verflüchtigung begonnen hätte.

Die Würfel, die mir zu dieser Untersuchung dienten, stammten alle aus dem Hohofen zu Rübeland am Harz, worin neuerlich, wie Hr. Blumenau schätzt *), eine Titanmasse von wenigstens 80 Pfund gefunden worden ist. Sie füllten theils gangartige Spalten in der Quarzmasse des Bodensteins aus, theils waren sie in Massen von metallischem Eisen enthalten. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, Würfel aus anderen Hohöfen, namentlich nicht solche, die in Schlacken vorkommen, zu untersuchen; allein es ist wohl nicht zu zweifeln, daß sie in der Zusammensetzung immer identisch sind.

Stickstoff-Titan.

So lange die Titanwürfel für das reine Titan gehalten wurden, war es, bei der Aehnlichkeit der Farbe, ein verzeihlicher Irrthum, auch die zuerst von H. Rose aus dem Ammoniak-Titanchlorid dargestellte kupferfarbene Substanz dafür zu halten, wiewohl ein einziger quantitativer Verbrennungsversuch gezeigt hätte, daß man von 100 Theilen davon nicht 166 Titansäure erhält, wie man erhalten müßte, wäre dieser Körper reines Titan, sondern nicht ganz 120 Titansäure, daß also fast 28 pC. darin etwas Anderes sind, als Titan. Dieser andere Körper ist Stickstoff. In der That, das nach Liebig's Methode **) aus dem Ammoniak-Titanchlorid durch Erhitzen desselben in Ammoniakgas dargestellte Titan ist Stickstoff-Titan, zusammengesetzt nach der Formel Ti^3N^2 . Es ist also in der Zusammensetzung verschieden von dem in den Würfeln enthaltenen. Auch erkennt man bei näherer Vergleichung, daß sie beide in der Farbe wesentlich verschieden sind; bei dem Stickstofftitan ist sie mehr kupferroth, bei den Würfeln hat sie einen starken Stich ins Gelbe. Namentlich ist diese viel

*) Diese Annalen Bd. XLVII, S. 122.

**) Pogg. Ann. XXI, S. 159.

gelbere Farbe bei manchen, sehr glänzenden Würfeln deutlich, die vielleicht völlig ohne Luftzutritt erkalteten und darum nicht anlaufen konnten.

Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt das Stickstofftitan reichlich Ammoniak, eben so beim Glühen in Wasserdampf. In Chlorgas erhitzt, verbrennt es zu Titanchlorid, aber selbst in inniger Vermengung mit Kohle bildet es dabei keine Krystalle von Titan-Cyanchlorid, wie schon oben erwähnt wurde.

Zur Bestimmung seiner quantitativen Zusammensetzung war es hinreichend, den Titangehalt darin durch Oxydation zu Titansäure zu ermitteln und aus dem Verlust den Stickstoff zu berechnen.

Die Verbrennung geschah in einem Platintiegel über der Spirituslampe und erforderte zur Vollendung jedes Mal über eine Stunde. Zuerst liefen die Blättchen stahlfarben an und dann verglimmten sie. Dabei zeigte sich die Erscheinung, dafs in einer gewissen Periode der Oxydation die Stückchen mit Geräusch zu zerspringen anfangen, und zwar immer erst, als die Verbindung schon fast vollständig zu Titansäure oxydirt war und die Hitze verstärkt wurde, so dafs es aussieht, als ob die Erscheinung mit den von meinem ausgezeichneten Freunde so schön dargelegten Uebergängen der einen Titansäuremodification in die andere im Zusammenhang stehe. Die gebildete Titansäure war heifs citrongelb, nach dem Erkalten gelblich-weiß, während die auf diese Weise aus den Würfeln gebildete stets heller oder dunkler zimmtbraun war. Bei 500facher Vergrößerung zeigte sich die erstere deutlich krystallinisch, durchscheinend.

0,276 Grm. in dichten, glänzenden, von der Glasfläche, worauf sie sich gebildet hatten, abgelösten Blättchen gaben 0,334 Grm. Titansäure, entsprechend 72,76 pC. Titan.

0,2345 Grm. in glänzenden Blättchen von anderer Darstellung gaben 0,2810 Titansäure = 72,02 Titan.

0,646 Grm. als dunkel kupferfarbenes Pulver gaben 0,773 Titansäure = 71,94 Titan.

Das Mittel aus diesen drei Zahlen ist 72,24 pC. Titan, also 27,76 pC. Stickstoff.

Dies entspricht der Formel $Ti^3 N^2$, nach welcher dieses Stickstofftitan in 100 Theilen enthalten muß :

Titan	72,1
Stickstoff	27,9.

Diese ist aber nicht die einzige, isolirt darstellbare Verbindung zwischen Stickstoff und Titan; ich habe gefunden, daß es deren noch zwei andere giebt. Alle diese Verbindungen zeigen, wie die Würfel, die eigenthümliche Erscheinung, als Pulver mit leicht reducibaren Metalloxyden vermischt und zum Glühen erhitzt, sich unter heftiger, sprühender Feuerentwicklung zu oxydiren und das andere Metall zu reduciren. Alle vertragen eine mindestens bis zur Kupferschmelzhitze gehende Temperatur, ohne zersetzt zu werden.

Das *Stickstoff-Titan* ($Ti N^*$) entsteht, wenn man Titansäure bei starker Glühhitze einem Strom von trockenem Ammoniakgas aussetzt und darin erkalten läßt. Die Verbindung ist ein dunkel violettes Pulver mit einem Stich ins Kupferfarbene, wie Pulver von sublimirtem Indigo. Wendet man ganze Stücke von Titansäure an, so erhält man die Verbindung in dunkelviolett kupferfarbenen, metallisch glänzenden Stücken. Allein die Verwandlung bleibt dann gewöhnlich nur oberflächlich. Selbst Krystalle von Rutil werden auf diese Weise an der Oberfläche dunkel kupferroth, im Innern schwarz.

0,549 Grm. durch Glühen an der Luft oxydirt, gaben 0,591 Titansäure. Diefes giebt :

*) Um das schlecht lautende Wort Stickstoff in Zusammensetzungen zu vermeiden, möchte es wohl am besten seyn, die Stickstoffmetalle in Zukunft *Nitrete* (von Nitretum) zu nennen, also zu sagen Titan-nitret etc.

	gefunden, berechnet nach Ti N	
Titan	64,66	63,269
Stickstoff	35,34	36,731.

Der Mangel an besserer Uebereinstimmung hat darin seinen Grund, daß diese Verbindung beim längeren Glühen in Ammoniakgas oder in Wasserstoffgas, welches letztere bei ihrer Bildung durch partielle, in der Hitze für sich erfolgende Zersetzung von Ammoniak frei wird, anfängt, Stickstoff zu verlieren und sich in die folgende Verbindung zu verwandeln. Nach dem Glühen in Wasserstoffgas gab eine Portion 65,95 Titan, und nach nochmaligem Glühen in Ammoniakgas eine andere 66,6.

Das *Stickstoff-Titan* $\text{Ti}^5 \text{N}^3$ entsteht, wenn man die Verbindung $\text{Ti}^3 \text{N}^2$ in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas einer heftigen Glühhitze aussetzt und in dem Gasstrom erkalten läßt. Noch unter der Glühhitze beginnt der Theil vom Stickstoff, den die Verbindung verliert, in Form von Ammoniak wegzugehen, was also ein neuer Fall von Ammoniakbildung ist. Hat man das kupferrothe Stickstoff-Titan in glänzenden Blättern angewendet, so erhält man die neue Verbindung in schön messinggelben, fast goldfarbenen, stark metallglänzenden Blättchen. Pulverförmig ist sie bronzefarben, metallisch schimmernd.

0,3665 Grm. gaben beim Verbrennen 0,452 Titansäure.

0,213 Grm. von anderer Darstellung gaben 0,262 Titansäure.

Dieß giebt :

	I.	II.	berechnet nach $\text{Ti}^5 \text{N}^3$
Titan	74,13	73,94	74,16
Stickstoff	25,87	26,06	25,84.

Dieselbe Verbindung scheint zu entstehen, wenigstens der Farbe nach zu urtheilen, wenn man Titansäure in einem Strom von Cyangas oder von Blausäuredampf glüht. In beiden Fällen erhält man einen metallglänzenden Körper, ungefähr von der Farbe von Glockenmetall, aber innig gemengt mit Kohle, welche wohl auch die Abweichung in der Farbe bedingt. Bei der Dar-

stellung mit Blausäuredampf bildete sich Cyanammonium und die Stückchen waren meist mit rufsartiger Kohle belegt. Bei der mit Cyangas dargestellten dagegen war keine Kohle sichtbar. Sie kam aber zum Vorschein und blieb zurück, als die Verbindung in Chlorgas verbrannt wurde. Hierbei bildete sich nur Titanchlorid und keine Spur der krystallisirten Cyanidverbindung, zum Beweise, daß dieses Stickstoff-Titan das in den Würfeln enthaltene Cyantitan nicht enthält. Auffallend ist es indessen, daß es auf diesem Wege nicht entsteht.

Aus dem nun Angeführten geht hervor, daß es vier, in Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedene Verbindungen zwischen Stickstoff und Titan giebt; ich halte es aber für sehr wahrscheinlich, daß hier ein ähnliches Verhältniß stattfindet, wie bei den Oxydationsstufen mancher Metalle, daß nämlich nur zwei davon selbstständige Verbindungsstufen sind, die beiden anderen aber Verbindungen zwischen diesen. Als die einfachen Stickstoffverbindungen des Titans könnten betrachtet werden das in den Würfeln enthaltene, freilich für sich noch nicht dargestellte Stickstoff-Titan $Ti^3 N$, und zweitens das violett kupferfarbene, welches durch Glühen der Titansäure in Ammoniakgas gebildet wird, $= Ti N$. Die beiden anderen könnten Verbindungen zwischen jenen beiden ersteren seyn, wie die folgende Aufstellung zeigt :

Es bleibt mir nun noch die Frage zu beantworten übrig, wie eigentlich das reine metallische Titan beschaffen ist. Dieses ist zuerst von Berzelius dargestellt, wiewohl nicht näher untersucht worden. Es ist der schwarze Körper, den er durch Erhitzen von Kaliumtitan-Fluorür mit Kalium erhielt *). Ich habe

*) Pogg. Annal. IV, S. 3.

es auf diese Weise dargestellt, indem ich die unter starker Feuererscheinung stattfindende Reduction in einem bedeckten Platintiegel über der Spirituslampe vornahm. Die erkaltete Masse wurde mit vielem Wasser übergossen, die leichteren, titansäurehaltigen, grauen Antheile sorgfältig abgeschlämmt und das schwere Pulver zuletzt, zur Entfernung von allem unzersetzt gebliebenen Salz, mit vielem lauen Wasser gewaschen und getrocknet.

Das metallische Titan ist ein dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver, sehr ähnlich dem bei gelinder Hitze durch Wasserstoffgas reducirten Eisen. Bei 100facher Vergrößerung sieht man, daß es aus zusammengesinterten Klumpen besteht und vollkommenen Metallglanz und die Farbe des Eisens hat. Auch durch Druck nimmt es keine Spur von Kupferfarbe an. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit einer außerordentlich glänzenden Feuererscheinung. In eine Flamme gestreut, verbrennt es, noch hoch über derselben, mit demselben blendenden Glanz und demselben Funkensprühen, wie das Uran. Das kleinste, kaum sichtbare Stäubchen bildet einen äußerst glänzenden, sternförmigen Funken. Mit Mennige oder Kupferoxyd vermischt und erhitzt, verbrennt es mit so heftiger Feuerentwicklung, daß die Masse wie ein Schuß sprühend aus der Röhre herausgeschleudert wird. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es momentan mit blendendem, blitzähnlichem Feuer. Die entstehende Titansäure ist pulverig, aber bei starker Vergrößerung sieht man, daß sie zusammengesintert, glänzend und krystallinisch ist und hier und da metallischglänzende, eisengraue Kugeln eingeschmolzen enthält, die ohne Zweifel Titan sind, welches, bei der so momentan stattfindenden Verbrennung der Oxydation entgehend, geschmolzen ist. Ich glaube nicht, daß es noch einen anderen Körper giebt, der mit so außerordentlicher Entwicklung von Licht und Wärme verbrennt, wie das Titan. Aehnlich glänzend ist seine Verbrennung in Chlorgas, welches übrigens bei gewöhnlicher Temperatur darauf nicht wirkt.

Das Titan ist ein wasserzersetzendes Metall, womit auch die von H. Rose und Regnault beobachtete wasserzersetzende Eigenschaft des Schwefeltitans im Einklang steht. Schon bei 100° fängt es für sich an das Wasser zu zersetzen und schwach Wasserstoffgas zu entwickeln. Von Salzsäure, jedoch erst beim Erwärmen, wird es unter lebhafter Wasserstoffentbindung aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und enthält wahrscheinlich das Chlorür, $TiCl$. Ammoniak bildet darin einen schwarzen Niederschlag, wahrscheinlich von Oxydhydrat, welcher aber beim Erwärmen sogleich beginnt Wasserstoffgas zu entwickeln und blau zu werden, wahrscheinlich titansaures Titanoxyd, welches dann bald in weisse Titansäure übergeht.

Was endlich das von Laugier, Berthier u. A. beschriebene, angeblich metallische Titan ist, welches sie durch Reduction von Titansäure in Kohlentiegeln bei heftigem Essenfeuer erhielten und theils als messinggelb, theils als kupferroth beschreiben *), lasse ich unausgemacht, glaube aber nicht, daß es metallisches Titan war, man müßte denn bei diesem Körper zweierlei allotropische Zustände annehmen wollen.

Die obigen Erfahrungen werde ich nun auch auf andere, dem Titan verwandte Körper, namentlich auf Wolfram, Silicium, Bor u. s. w. auszudehnen versuchen, in der Hoffnung, dadurch überhaupt unsere Kenntnisse von den Stickstoffmetallen, deren erste Entdeckung man Schrötter verdankt, zu erweitern und auch über die von Balmain entdeckten Verbindungen sicheren Aufschluß zu erhalten.

Dem Hrn. Dr. Städeler sage ich meinen Dank für die grofse Hülfe, die er mir bei dieser Arbeit zu leisten die Gefälligkeit hatte.

*) Gmelin's Handbuch 1848, II, S. 431.