

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität zu Breslau

Zur Kenntnis der Titanalaune

Von Julius Meyer und Herbert Meißner

(Eingegangen am 28. März 1935)

In einer früheren Untersuchung hatten Jul. Meyer und M. Aulich¹⁾ nachweisen können, daß die Angaben von Piccini und seinen Mitarbeitern²⁾ über die elektrolytische Gewinnung von Vanadinsulfaten und Vanadinalaunen nur bei Innehaltung besonderer Versuchsbedingungen zu zufriedenstellenden Ergebnissen führten. Es hat sich nun gezeigt, daß auch die Angaben Piccinis³⁾ über die elektrolytische Darstellung von Titanisulfat und von Titanalaunen nicht völlig ausreichen, um reine Verbindungen des 3-wertigen Titans zu gewinnen. Bereits Ebelmen⁴⁾ hatte 1847 angegeben, daß es ihm nicht gelungen sei, Titanalaune herzustellen. 1898 verwendet Piccini zur Darstellung dieser Alaune eine Titan-sulfatlösung, die keinen großen Überschuß an Schwefelsäure enthielt. Er geht vom Titanhydroxyd aus, das frisch mit Ammoniak gefällt ist, das er in einem kleinen Überschuß verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) löst und mit einer kalten Lösung von Cäsium- oder Rubidiumsulfat versetzt, „die ungefähr die der angewandten entsprechenden Menge Sulfat enthält.“

Beim Mischen dieser Lösungen erfolgte eine starke Trübung, die durch Schütteln und vorsichtiges Erwärmen verschwand. Piccini reduzierte diese Lösung elektrolytisch, ohne die Versuchsbedingungen zu beschreiben, und nach seinen Angaben „scheidet sich nach einiger Zeit ein kristallinischer

¹⁾ Julius Meyer u. M. Aulich, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **194**, 278 (1930).

²⁾ A. Piccini, Ztschr. anorg. Chem. **11**, 106 (1896); **13**, 44 (1897).

³⁾ A. Piccini u. S. Marino, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 355 (1898).

⁴⁾ Ebelmen, Ann. Chem. **64**, 269 (1847).

Niederschlag von Cäsium-Titan-Alaun aus.“ Auch den Rubidium-Titan-Alaun hat er so erhalten. Um diesen Alaun zu reinigen, löst ihn Piccini in ausgekochtem schwefelsaurem Wasser auf, filtriert, läßt erkalten, wobei alle Operationen in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt werden. Er erhielt so eine reichliche Krystallisation und „die Krystalle sind glänzend, so lange sie unter der Flüssigkeit bleiben, hellviolett gefärbt und sehr klein.“

Angaben über die Menge und Konzentration der zu reduzierenden Lösungen, über die Reduktionszeit, über die Spannung und Stromstärke, über Kathodenmaterial und Temperatur fehlen vollständig. Mit Kalium- und Ammoniumsulfat konnte Piccini keine Alaune erhalten.

Auch Fritz Foerster und B. Diethelm¹⁾ haben die Titan-Alaun-Gewinnung auf elektrolytischem Wege versucht. Sie versetzten eine an Titan halbnormale Titansulfatlösung mit Rubidium- oder Cäsiumsulfatlösung und erhielten sofort eine reichliche Krystallabscheidung, die sie für den gesuchten Alaun ansahen. Quantitative Analysen dieser Salze sind nicht angegeben.

Das Verhalten des Titansulfats gegen Alkalisulfate fällt aus der Reihe der sonstigen Alaunbildner heraus. Denn wie aus einer Untersuchung von Stähler und Wirthwein²⁾ hervorgeht, hat Titansulfat $Ti_2(SO_4)_3$ eine besondere Neigung, mit Schwefelsäure und Sulfaten Komplexe zu bilden. So sind Verbindungen wie z. B. $Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$, $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 18H_2O$ und ähnliche Salze gefunden worden, die in keiner Weise dem Alauntypus entsprechen.

Aus allen diesen Gründen erschien es uns angebracht, die Fähigkeit des 3-wertigen Titans zur Alaunbildung noch einmal zu prüfen. Um Komplikationen zu vermeiden, sind wir auch hier von den Sulfaten ausgegangen, indem wir zuerst Titan(3)-sulfatlösungen herstellten und diese mit den entsprechenden Alkalisulfaten zusammenbrachten. Die Herstellung der Titan(3)-sulfatlösung erfolgte durch elektrolytische Reduktion der Titan(4)-sulfatlösungen.

¹⁾ Fritz Foerster u. B. Diethelm, Ztschr. phys. Chem. 62, 132 (1908).

²⁾ Stähler u. Wirthwein, Ber. 37, 4405 (1904); 38, 2619 (1905).

Herstellung von Titan(4)sulfatlösungen. Die Gewinnung genügend konz., klarer, zur Elektrolyse geeigneter Titan(4)-sulfat-Lösungen bereitet gewisse Schwierigkeiten. Nach vielen vergeblichen Versuchen auf Grund der Angaben von Piccini¹⁾ und anderen sind wir bei folgender Vorschrift stehen geblieben, die uns eine sehr haltbare und brauchbare Lösung ergab.

Es wurden 40 g Titansäurehydrat (Schering-Kahlbaum), nach der Analyse = 37 g TiO_2 , in einer Porzellankasserolle mit 200 g konz. Schwefelsäure gut durchgerührt und nach 24-stündigem Stehen 2 Stunden lang mit dem Heißluftmotor durchgerührt. Dann wurde diese Suspension auf dem Sandbade auf 130—140° erhitzt, wobei dauernd gerührt wurde. Nach einiger Zeit wird die Suspension immer zäher, so daß man bei der Durchmischung mit dem Spatel nachhelfen muß, worauf nach etwa 45 Minuten die Masse wieder dünnflüssiger wird. Man prüft nun von Zeit zu Zeit, ob sich eine Probe in Wasser klar löst; andernfalls muß unter Rühren noch weiter erhitzt werden, ohne daß die Temperatur 140° überschreitet. Dann wird die Masse unter tüchtigem Schütteln in 1 Liter kaltes Wasser gegossen. Wenn sich alles gelöst hat, kann man zur Entfärbung mit etwas Tierkohle schütteln und absaugen. Die so erhaltene Titan(4)sulfatlösung ist in bezug auf Ti ungefähr 0,5 atomar. Beim Eindampfen dieser Lösung im Vakuum von 15 mm bis auf 120° bleibt eine farblose, glasartige Masse zurück, die auf ihren Gehalt an TiO_2 und H_2SO_4 analysiert wurde. Das Verhältnis von $\text{Ti}:\text{SO}_4$ ergab sich bei 3 Proben zu 1:2,21, 2,20 und 2,23. Es war also etwas mehr Schwefelsäure vorhanden als der Formel $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ entspricht.

Durch Behandeln von TiCl_4 mit konz. Schwefelsäure entsteht zwar auch Titan(4)sulfat, jedoch ist dieses Verfahren wenig geeignet, wenn man zu einem chlorfreien Produkte kommen will, wie es für die Elektrolyse notwendig ist. Es wurden 8,9 ccm konz. Schwefelsäure in einem 50 ccm-Kölbchen allmählich mit 9,2 ccm TiCl_4 versetzt, wobei Erwärmung und reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoff auftraten. Das bald fest-werdende salzartige Produkt wurde in 75 ccm Wasser

¹⁾ A. Piccini, Ztschr. anorg. Chem. 17, 356 (1898).

gegeben, wobei sich eine Trübung zeigte, die auf Zusatz von weiteren 0,8 ccm Schwefelsäure und beim Erwärmen nach einigen Stunden verschwand. Es waren also 10% über die erforderliche Menge Schwefelsäure angewendet worden. Dann wurde bei 15 mm Druck wiederum bis auf 120° eingedampft, wobei ein glasartiger Rückstand verblieb, während sich im Destillate viel Salzsäure vorfand. Die Analyse des glasartigen Rückstandes ergab das Verhältnis $Ti:SO_4 = 1:2,12$ und $2,13$. Auch hier war also etwas mehr Schwefelsäure vorhanden, als der Formel $Ti(SO_4)_2$ entspricht. Da wir durch Eindampfen im Vakuum von den verschiedensten Ansätzen aus stets zu Produkten kamen, die in gleicher Weise glasartig erstarrten, die dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften aufwiesen und die stets das angenäherte Verhältnis $Ti:SO_4$ wie $1:2$ zeigten, so ist es sehr wahrscheinlich, daß hier die Verbindung $Ti(SO_4)_2$ vorliegt. Das glasartige Produkt löst sich in Wasser unter baldiger Hydrolyse und Abscheidung von Titansäure-hydrat auf. Ein geringer Überschuß an Schwefelsäure ist daher für die gute Wasserlöslichkeit des Produktes notwendig.

Nachdem es uns so durch Eindampfen der schwefelsauren Titandioxyd-Lösungen im Vakuum gelungen war ein Produkt zu gewinnen, das in der Hauptsache aus dem normalen Titan(4)sulfat $Ti(SO_4)_2$ besteht, prüften wir seine Beständigkeit gegen Erhitzen, indem eine abgewogene Menge der glasartigen Masse im Platintiegel, der in einem Sandbade mit Thermometer stand, auf bestimmte Temperaturen erhitzt und seine Gewichtsveränderung bestimmt wurde. Eine Einwaage von 1,5722 g verlor bei 317° nach 4 Stunden rasch 94,1 mg, um sich dann einem Verlustwerte von 102,3 mg nach 9 Stunden langsam zu nähern. Bei 340° war die Gewichtsabnahme schon nach etwas mehr als 3 Stunden konstant geworden. Wurden diese auf 317° und 340° erhitzten Proben dann noch auf 500° und 550° erhitzt, so betrug die Gewichtsabnahme bei ungefähr 1,5 g Ausgangsgewicht nur noch 0,5—1,5 mg. Es war also ein Produkt entstanden, das sich gegen merkliche Temperaturunterschiede als konstant erwies. Das Produkt war auch bei 550° fest, während das $Ti(SO_4)_2$ schon bei erheblich tieferer Temperatur flüssig wurde. Außerdem war die Farbe hellgelb geworden.

Die Analyse dieser hochoerhitzten Produkte ergab 29,89 und 29,94% Titan, 60,04 und 59,84% SO_4 , während das Titanylsulfat 29,94% Ti und 60,06% SO_4 verlangt. Auch alle anderen, auf den verschiedensten Wegen bereiteten Titan(4)sulfatlösungen ergaben beim Erhitzen auf 550° einen Rückstand von TiOSO_4 , wie denn schon Merz¹⁾ und später L. Wöhler, Plüddemann und T. Wöhler²⁾ gefunden hatten, daß Titan-dioxyd und Schwefelsäure beim Abrauchen ein weißes Pulver von Titanylsulfat liefert.

Die von uns gewonnenen und verhältnismäßig hochprozentigen Titan(4)sulfatlösungen haben wir dann auf elektrolytischem Wege zum Titan(3)sulfat reduziert. Während Piccini³⁾ über die Bedingungen der Reduktion keine näheren Angaben macht, haben Foerster und Diethelm⁴⁾ die verschiedenen Einflüsse genauer untersucht. Nach ihnen eignet sich weder glattes noch platinirtes Platin als Kathode, da die Stromausbeute ungünstig wird. Kupfer und Blei wirken erheblich besser. Wir erhielten die besten Ausbeuten bei der Anwendung von Quecksilberkathoden, was der besonders großen Überspannung des Wasserstoffs an Quecksilber zuzuschreiben ist. Indessen hat die Quecksilberelektrode den Nachteil, daß sich die reduzierte, sehr luftempfindliche Lösung schlecht vom Quecksilber abtrennen läßt, und daß man infolge der raschen Autoxydation des Titan(3)sulfats beim Umfüllen usw. erhebliche Verluste erleidet. Die Bleikathode kommt der Quecksilberkathode in der Wirkung ziemlich nahe, wenn sie richtig vorbereitet ist, wie Tafel⁵⁾, Elbs⁶⁾ und Julius Meyer und M. Aulich⁷⁾ vorschreiben. Nachdem die Bleiplatte gründlich mit nassem Sand abgerieben und aufgeraut ist, wird sie in 20prozent. Schwefelsäure mit einer Stromdichte von 0,02 Amp./qcm $\frac{1}{2}$ Stunde anodisch oxydiert, darauf in kaltem Wasser abgespült und in Wasser, das mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, aufbewahrt. Das Blei

¹⁾ Merz, dies. Journ. 99, 157 (1864).

²⁾ L. Wöhler, Plüddemann u. T. Wöhler, Ber. 41, 703 (1908).

³⁾ A. Piccini u. S. Marino, Ztschr. anorg. Chem. 17, 355 (1898).

⁴⁾ Fr. Foerster u. Diethelm, Ztschr. physikal. Chem. 62, 135 (1908).

⁵⁾ Jul. Tafel, Ber. 33, 2215 (1900).

⁶⁾ K. Elbs, Elektrolyt. Darst. chem. Präp. 2. Aufl. (1911).

⁷⁾ Jul. Meyer u. M. Aulich, Ztschr. anorg. Chem. 194, 284 (1930).

muß frei von Verunreinigungen sein, da schon Spuren anderer Schwermetalle die Reduktionswirkung stark herabsetzen. Die Reduktion der Titan(4)sulfatlösungen wurde in demselben Apparat durchgeführt, den Jul. Meyer und M. Aulich bereits bei der elektrolytischen Darstellung der Vanadin(2)sulfatlösungen benutzt hatten.

Foerster und Diethelm haben die Stromausbeute bei der elektrolytischen Reduktion von Titan(4)sulfatlösungen an Kathoden aus Blei, amalgamiertem Blei, Kupfer, glattem und platinisiertem Platin untersucht. Dagegen ist die Stromausbeute an Quecksilberkathoden bisher nicht gemessen worden. Wir haben dieselben Versuchsbedingungen wie Foerster und Diethelm eingehalten und eine Lösung benutzt, die an Ti 0,25-atomar, an Schwefelsäure 3-n war. Die Lösung wurde durch einen CO_2 -Strom energisch gerührt. Die Kathodenstromdichte betrug 0,01 Amp./qcm. Die Bestimmung des Reduktionsgrades der Lösung erfolgte durch Einlaufenlassen einer abpipettierten Menge der reduzierten Lösung in eine bekannte, überschüssige KMnO_4 -Lösung, die dann mit Ferrisulfat zurücktitriert wurde. Indessen ist dieses Verfahren, das auch schon von Foerster und Diethelm angewendet worden ist, nicht sehr zuverlässig und liefert meistens etwas zu große Werte. Wir haben daher zur Kontrolle auch das im hiesigen Institute ausgearbeitete potentiometrische Verfahren von W. Hiltner¹⁾ benutzt, bei dem mit der Platin- und Silberjodidelektrode unter Chinhydronzusatz mit Hilfe des Zwillingsröhren-Potentiometers gearbeitet wird und das sich auch hier sehr gut bewährt hat. Zur Rücktitration der elektrolysierten Titan(4)sulfatlösung, die in 5 ccm 0,1 n-Permanganatlösung eingegeben war, wurden nach der Zeit t verbraucht: (vgl. Tab 1).

In Tab. 2 sind unsere Stromausbeuten an der Quecksilberkathode mit den von Foerster und Diethelm an anderen Kathodenmaterialien erhaltenen zusammengestellt.

Demnach reduziert das Quecksilber ebenso gut wie amalgamiertes Blei, mit dem sich jedoch erheblich besser arbeiten läßt als mit dem flüssigen Hg. Bemerkenswert ist, daß sich

¹⁾ W. Hiltner, Chem. Fabrik 6, 111 (1933); Ztschr. analyt. Chem. 95, 37 (1933).

Tabelle 1

Zeit Amp./Std.	titrimetrisch		potentiometrisch bestimmt	
0,0	26,30	26,30	26,30	26,30
0,5	16,50	16,40	16,55	16,55
1,0	10,55	10,50	10,60	10,60
1,5	8,50	8,55	8,60	8,60
2,0	7,90	7,95	8,00	8,00
2,5	7,90	7,95	8,00	8,00
3,0	7,90	7,95	8,00	8,00

Tabelle 2

Strommenge Amp./Std.	Stromausbeute in % der theoretischen:					
	Pb	Pb. amalg.	Cu	Pt glatt	Pt platin.	Hg
0,5	93,7	98,7	96,8	69,9	90,7	99,3
1,0	60,7	58,3	56,1	35,8	46,0	59,8
1,5	21,6	20,1	23,0	26,3	24,8	24,1
2,0	4,4	2,4	5,3	18,5	8,8	6,7
2,5	0,0	0,0	0,0	13,7	1,7	0,0
3,0	—	—	—	11,0	0,0	—
3,5	—	—	—	3,7	0,0	—
4,0	—	—	—	0,9	0,0	—

die Reduktion an allen Kathoden quantitativ bis zum 3-wertigen Titan durchführen läßt, daß aber am platinieren Platin ungefähr 6% Ti unreduziert zurückbleiben, weil das platinieren Platin das 3-wertige Titan katalytisch unter Wasserstoffentwicklung wieder zum 4-wertigen Titan oxydiert.

Diese wiederholt beobachtete Erscheinung veranlaßte uns, die Beständigkeit der Titan(3)sulfatlösungen zu untersuchen und festzustellen, bei welcher Schwefelsäurekonzentration keine Wasserstoffentwicklung mehr eintritt. Foerster und Diethelm hatten beobachtet, daß die Titan(3)sulfatlösungen am platinieren Platin langsam Wasserstoff entwickeln. Beim Verdünnen der Lösungen wurde diese Wasserstoffentwicklung lebhafter, ging dann schon am glatten Platin vor sich und schließlich auch von selbst. Manchot und Richter¹⁾ hatten außerdem festgestellt, daß Titan(3)lösungen in Gegenwart von Alkali sich rasch oxydieren und beim Kochen die äquivalente Menge Wasserstoff entwickeln.

¹⁾ W. Manchot u. Richter, Ber. 39, 320, 488 (1906).

Wir stellten daher elektrolytisch Titan(3)sulfatlösungen von bekanntem Gehalte an Titan und Schwefelsäure her, die dann unter völligem Ausschluß von Luft in einer mit dem Elektrolysiergefäß verbundenen Bürette unter Wasserstoff aufbewahrt und nach bestimmten Zeiten gegen 25 ccm einer warmen 0,1 n-Permanganatlösung in 200 ccm verdünnter H_2SO_4 (1 : 3) titriert wurde.

1. Von einer Lösung mit 0,5 n-Ti und 4 n- H_2SO_4 wurden während 48 Stunden konstant 5,55 ccm verbraucht. Ein freiwilliger Übergang des 3-wertigen Titans in das 4-wertige war also bei dieser Säurekonzentration nicht eingetreten.

2. Die unter 1. verwendete Lösung wurde auf die Hälfte verdünnt, so daß die Konzentration an Ti 0,25 n und an Schwefelsäure 2 n war, worauf wiederum elektrolytisch reduziert und nach bestimmten Zeiten titriert wurde. In Übereinstimmung mit der Versuchsreihe 1 verbrauchten 25 ccm Permanganat selbst nach 96 Stunden gleichmäßig 11,00 ccm dieser Titan(3)sulfatlösung. Also auch bei dieser Schwefelsäurekonzentration war keine freiwillige Zersetzung eingetreten.

3. Aus der unter 1 verwendeten Lösung wurde der größte Teil der freien Schwefelsäure durch Bariumcarbonat ausgefällt, worauf diese schwach-schwefelsaure Lösung elektrolytisch reduziert wurde. 25 ccm Permanganat verbrauchten nach:

Stunden	ccm Ti-Lösung	Stunden	ccm Ti-Lösung
0	6,35	8	6,70
1	6,40	8	6,70
2	6,45	16	6,75
3	6,55	24	6,75
4	6,65	48	6,75

Bei dieser geringen Schwefelsäurekonzentration tritt also in der wäßrigen Lösung eine allmähliche Selbstoxydation des 3-wertigen Titans ein, die aber bald zum Stillstand kommt, weil infolge der Hydrolyse des gebildeten Titan(4)sulfats eine Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration eintritt.

4. Frisch mit Ammoniak gefälltes und ausgewaschenes Titansäurehydrat wurde 2 Tage lang bei 50° mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) behandelt, worauf vom ungelösten Hydrat

abfiltriert und elektrolytisch reduziert wurde. 25 ccm Permanganat verbrauchten nach:

Stunden	ccm Ti-Lösung	Stunden	ccm Ti-Lösung
0	10,40	8	12,20
1	10,50	24	12,25
2	10,65	48	12,30
3	11,65	72	12,35
4	11,85	96	12,35

Also auch hier ist eine allmähliche Oxydation des 3-wertigen Titans festzustellen.

Demnach ist für die Beständigkeit der Titan(3)sulfatlösungen die Anwesenheit einer gewissen Menge von Schwefelsäure oder von Wasserstoffionen notwendig.

Darstellung von Titan(3)sulfatalaunen. Nachdem so festgestellt worden war, daß Titan(3)sulfat in wäßriger Lösung nur in Gegenwart von viel überschüssiger freier Schwefelsäure beständig ist, haben wir versucht, aus diesen Lösungen Titanalaune zu gewinnen. Indessen treten hierbei zwei entgegengesetzt wirkende Schwierigkeiten auf. In schwach sauren oder neutralen Lösungen ist Titan(3)sulfat nur kurze Zeit beständig und geht unter Wasserstoffentwicklung bald in farbloses Titan(4)sulfat über. In Gegenwart von viel Schwefelsäure bilden sich aber Titan(3)sulfatschwefelsäure und deren Salze nach Stähler und Wirthwein, die große Neigung zur Schmierbildung aufweisen. Außerdem krystallisiert der Alaun aus stark schwefelsauren Lösungen nur schwierig aus, da seine Löslichkeit durch die freie Schwefelsäure erhöht wird.

Da bei Piccini Titansulfatlösungen aus frisch gefällttem Titansäurehydrat und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, bei Foerster und Diethelm solche aus käuflichem Titansäureanhydrid und konz. Schwefelsäure vorlagen, so lag es nahe, die Schwierigkeiten der Gewinnung der Alaune in der Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien und der Säurekonzentrationen zu suchen.

Als wir nach den Angaben von Piccini Rubidiumalaun darzustellen versuchten, erhielten wir niemals reine Produkte. Erst nachdem die reduzierte Lösung in einer Kohlendioxidatmosphäre vom Elektrolyiergefäß in einen Vakuumexsiccator

gebracht und hier über konz. Schwefelsäure eine Woche lang eingeeengt worden war, erhielten wir ein krystallinisches Produkt, das tief violett gefärbt war, das sich aber bereits teilweise zu einem weißen Mischprodukte von Rubidiumsulfat und Titan(4)sulfat zersetzt hatte. Ein Umkrystallisieren nach den Angaben von Piccini erwies sich als erfolglos, da hierbei der violette Alaun sich infolge Oxydation mehr und mehr entfärbte. Bereits bei der mikroskopischen Untersuchung zerfielen die in der farblosen Krystallmasse eingebetteten violetten Alaunkrystalle. Selbst die besten so erhaltenen Rubidium-titanalaunkrystalle waren mehr oder weniger zersetzt, und zeigten z. B. einen Wassergehalt von 54,97 und 54,83% H_2O statt 54,19% H_2O , von 36,94 und 35,69 statt 35,47% SO_4 usw.

Auch das Verfahren von Foerster und Diethelm lieferte uns nicht den gewünschten Alaun. Während diese beiden Forscher durch Zusatz von Rubidiumsulfat zu der reduzierten Titansulfatlösung sogleich einen violetten Alaunniederschlag erhielten, mußten wir unsere Lösung, die nach dem Verfahren von Foerster und Diethelm dargestellt worden war, im Vakuumexsiccator unter Kohlendioxyd einengen und erhielten dann zum Schlusse nur eine dunkelviolettfärbte stark hygroskopische Schmiere, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Gelegentlich bildete sich wohl auf der stark konz. Lösung eine Krystalldecke, die zuerst violett war, also zweifellos den gesuchten Alaun enthielt, die sich aber rasch von der Oberfläche her zu entfärben begann und damit in Titan(4)sulfat überging. Die aus dieser Krystalldecke ausgesuchten Alaune waren niemals völlig rein, sondern zeigten bei der Titration mit Permanganatlösung statt des Reduktionswertes von 8,84% nur einen solchen von 6—7%, ein Zeichen, daß hier bereits Oxydation des 3-wertigen zum 4-wertigen Titan eingetreten war.

Während so alle Versuche zur Darstellung des reinen, krystallisierten Rubidium-titanalauns fehlschlagen, gelang es leicht, den schwerer löslichen Cäsiumalaun zu gewinnen. Es wurden wiederum 50 ccm der Titansulfatlösung (37 g TiO_2 in 200 g konz. H_2SO_4 , zum Liter aufgefüllt) reduziert und unter Luftausschluß in eine Schale herübergedrückt, die mit gesättigter Cäsiumsulfatlösung beschickt war. Nach einigen Stunden krystallisierte der Cäsiumalaun aus, wurde abgesaugt,

mit schwach angesäuertem kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet. Auch durch Vermischen der reduzierten Titansulfatlösung in einem Erlenmeyerkölbchen mit der erforderlichen Menge Cäsiumsulfatlösung unter CO_2 , Abschließen mit Gummistopfen und Stehenlassen im Eisschrank traten nach einigen Stunden Alaunkrystalle von 2—3 mm Größe auf, so daß Herr Priv.-Doz. Dr. Neuhaus-Breslau krystallographische Bestimmungen vornehmen konnte. Er fand D für gelb = $1,472 \pm 0,001$ bei 18° . Die Krystalle sind optisch isotrop, zeigen reguläre oktaedrische Tracht, besitzen keine Spaltbarkeit aber muschligen Bruch, alles Angaben, die für Alaune gelten. Auch die Analyse spricht für reinen Cäsiumtitanalaun: Ber. Cs 22,55%, gef. Cs 22,85 und 22,62%; Ber. Ti 8,13%, Gef. Ti 8,28 und 8,19%; Ber. SO_4 32,62%, gef. SO_4 32,90 und 33,07%. Es liegt also der Cäsium-Alaun $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in reiner Form vor.

Unsere Versuche, auch die andern Alaune durch Versetzen der Titan(3)sulfatlösung mit Kalium-, Ammonium- und Thalliumsulfatlösung zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Wir führen dies auf die merklich größere Löslichkeit dieser Alaune zurück, die durch die anwesende notwendige Schwefelsäure noch erhöht wird, so daß beim Konzentrieren der Lösungen schließlich nur Schmierer zurückbleiben.

Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß das Vermögen zur Alaunbildung in Beziehung steht zum Verhältnis der Ionenradien der beiden Metallionen. Nach den Messungen von V. Goldschmidt ist das Verhältnis der Ionenradien von $\text{Me}^1 : \text{Me}^3$ in ÅE gemessen.

Alaun	$\text{Me}^1 : \text{Me}^3$
$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,65 : 0,57 = 2,9
$\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,49 : 0,57 = 2,6
$\text{TlAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,49 : 0,57 = 2,6
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,43 : 0,57 = 2,5
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,33 : 0,57 = 2,3
$\text{CsFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,65 : 0,67 = 2,3
$\text{RbFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,49 : 0,67 = 2,2
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,43 : 0,67 = 2,1
$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,33 : 0,67 = 2,0

(Fortsetzung)

Alaun	Me ¹ :Me ³
CsCr(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	1,65 : 0,65 = 2,5
RbCr(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	1,49 : 0,65 = 2,3
NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	1,43 : 0,65 = 2,2
KCr(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	1,33 : 0,65 = 2,1

Bei diesen beständigen Alaunen liegt also das Verhältnis der beiden Ionenradien zwischen 2 und 3. Der Ionenradius des 3-wertigen Titans ist bisher noch nicht bestimmt worden. Indessen läßt sich dieser Ionenradius aus dem Verhältnis der Atom- und Ionenradien verwandter Metalle ableiten, wie folgende Tabelle zeigt:

	Cr	Fe	Ti
Ionenradius	0,65	0,67	
Atomradius	1,25	1,26	1,49

Daraus ergibt sich der Ionenradius des Titan zu

$$0,65 \cdot 1,49 / 1,25 = 0,78 \text{ bzw. } 0,67 \cdot 1,49 / 1,26 = 0,79.$$

Mit diesem Ionenradius 0,78 des 3-wertigen Titans ergibt sich in den gesuchten Titanalaunen das Verhältnis Me¹:Me³ zu:

CsTi(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	1,65 : 0,78 = 2,1
RbTi(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	1,49 : 0,78 = 1,9
TiTi(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	1,49 : 0,78 = 1,9
NH ₄ Ti(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	1,43 : 0,78 = 1,8
KTi(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	1,33 : 0,78 = 1,7

Nur beim Cäsiumalaun liegt also das Verhältnis der Ionenradien zwischen 2 und 3. Bei allen andern Alaunen ist es kleiner als 2, und dieses ungünstige Verhältnis kann möglicherweise die Alaunbildung schwieriger oder gar unmöglich machen.