

Н. В. ДЕМЕНЕВ, А. К. ШАРОВА и В. М. ПОЛЯКОВА

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФАТА ТИТАНА С СУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

*(Представлено академиком И. П. Бардиным 13 X 1952)*

Серноокислые соли титана с сульфатами щелочных металлов в водных растворах образуют двойные комплексные соединения. Б. В. Некрасов<sup>(1)</sup> указал на возможность образования двойных солей типа  $M_2[Ti(SO_4)_3]$  и  $M_2[TiO(SO_4)_2]$ . В одном из британских патентов<sup>(2)</sup> сообщается о возможности получения мало растворимой соли состава  $K_2[TiO(SO_4)_2] \cdot H_2O$  при нагревании раствора двуокиси титана в концентрированной серной кислоте с добавкой сульфата калия ( $TiO_2 : K_2SO_4 = 1 : 1$ ) с последующим выпариванием раствора до кристаллизации соли. В литературе есть также сообщение<sup>(3)</sup>, что при добавке концентрированного водного раствора сульфата калия к насыщенному серноокислому раствору двуокиси титана осаждается двойная соль состава  $2K_2SO_4 \cdot 3TiOSO_4 \cdot 10H_2O$ .

В настоящем сообщении представлены результаты исследования состава двойной серноокислой соли титана и калия в зависимости от количества сульфата калия, добавляемого при осаждении титана, и от кислотности среды, а также приводятся некоторые сведения о свойствах этой соли.

Для осаждения двойной серноокислой соли титана и калия служил серноокислый раствор титана, содержащий  $\sim 50$  г/л  $TiO_2$  и  $\sim 250$  г/л свободной серной кислоты.

Методика осаждения титана из раствора была следующая. К нагретому до кипения исходному раствору добавлялось определенное количество сульфата калия в виде сухой соли. После растворения сульфата калия нагревание прекращалось. Охлаждение раствора сопровождалось быстрым выпадением образовавшейся двойной соли титана и калия. После 2-часового отстаивания соль отфильтровывалась на вакуумной воронке и промывалась абсолютным спиртом. Полученная соль сушилась в эксикаторе над серной кислотой при температуре  $20^\circ$  до постоянного веса, после чего анализировалась на содержание в ней составных компонентов.

Определение титана производилось колориметрически и в ряде случаев с целью контроля объемным методом. Калий определялся известным весовым методом в виде хлорида калия.

В результате многократных осадений и многочисленных анализов установлено, что получение двойной серноокислой соли титана и калия постоянного состава вышеописанным методом возможно лишь при строго определенных условиях.

Результаты исследования состава соли, полученной при различной кислотности среды, представлены в табл. 1. Они показывают, что

когда, при прочих равных условиях, осаждение ведется из растворов, содержащих свободную серную кислоту в пределах 19—25%, состав полученной соли соответствует химической формуле  $2K_2SO_4 \cdot 2TiOSO_4 \cdot 5H_2O$ .

Таблица 1

Влияние кислотности на состав выпадающей двойной соли титана и калия

Содерж. в исходном растворе		Добавл. сульфата калия к раствору		Анализ полученной соли в %				Состав двойной соли титана и калия
$H_2SO_4$ (%)	$TiO_2$ (г/л)	%	$K_2SO_4 : TiO_2$	TiO	$SO_4$	K	$H_2O$	
19,40	39,8	20,0	4:1	16,94	50,90	20,63	11,53	$2K_2SO_4 \cdot 2TiOSO_4 \cdot 5H_2O$
25,00	39,8	20,0	4:1	16,73	50,78	20,46	12,03	$2K_2SO_4 \cdot 2TiOSO_4 \cdot 5H_2O$
29,10	39,8	20,0	4:1	14,86	54,21	19,81	11,12	—
38,07	39,8	20,0	4:1	14,69	54,42	20,63	10,26	—

Для этой соли вычислено следующее содержание компонентов (%): K 20,62; TiO 16,85;  $SO_4$  50,66;  $H_2O$  11,87.

С увеличением содержания свободной серной кислоты в растворе может происходить образование двойных сернокислых солей титана и калия переменного состава и тогда выпадает смесь этих солей.

В табл. 2 представлены результаты опытов по осаждению сернокислой соли титана и калия в зависимости от количества добавляемого сульфата калия.

Таблица 2

Влияние количества добавляемого сульфата калия на состав выпадающей соли

$H_2SO_4$ , %	Добавл. сульфата калия		Анализ полученной соли в %				Примечание
	% к раствору	$K_2SO_4 : TiO_2$	TiO	$SO_4$	K	$H_2O$	
25	5	1:1	—	—	—	—	Соль не выпадает
25	10	2:1	18,76	50,47	18,26	—	—
25	15	3:1	17,54	52,85	21,88	—	—
25	20	4:1	16,73	50,78	20,46	12,03	$2K_2SO_4 \cdot 2TiOSO_4 \cdot 5H_2O$
25	25	5:1	16,12	54,48	28,05	—	—
25	30	6:1	16,32	55,31	30,76	—	—

Из приведенных данных следует, что при добавке сульфата калия в количестве, соответствующем отношению  $K_2SO_4 : TiO_2 = 1:1$ , осаждение соли не имеет места.

При добавке сульфата калия в количестве, соответствующем отношению  $K_2SO_4 : TiO_2 = 4:1$ , что отвечает содержанию в растворе сульфата калия 20%, состав осажденной соли соответствует формуле  $2K_2SO_4 \cdot 2TiOSO_4 \cdot 5H_2O$ . При всех других отношениях сульфата калия к двуокиси титана в растворе полученная соль имела переменный состав. Однако замечено, что с увеличением  $K_2SO_4 : TiO_2$  осаждение соли происходит быстрее и повышается извлечение титана из раствора.

Двойная сернокислая соль титана и калия  $2K_2SO_4 \cdot 2TiOSO_4 \cdot 5H_2O$  белого цвета, обладает незначительной гигроскопичностью, при кипячении с водой дает титановую кислоту.

Результаты проведенной работы приводят к выводу, что при взаимодействии сернокислых растворов титана с сульфатом калия обра-

зуются мало растворимые двойные соли титана и калия. Состав осаждаемых солей не является постоянным и зависит от кислотности среды, количества добавляемого сульфата калия и др.

Исследованием установлено, что при добавке сульфата калия к сернокислому раствору титана (кислотность 200—250 г/л  $H_2SO_4$  и двуокиси титана 40—50 г/л) образуется двойная соль, соответствующая формуле  $2K_2SO_4 \cdot 2TiOSO_4 \cdot 5H_2O$ .

Поступило  
3 IX 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1948. <sup>2</sup> E. M. D. D., H. Spence, Brit. Pat. No. 4183, 1899; L. W. Mellor, A Comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry, 7, 92 (1930). <sup>3</sup> A. Rosenheim, O. Schütte, Zs. anorg. Chem., 26, 239 (1901).