

Ф. М. ШЕМЯКИН

О РЕАКЦИЯХ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ЭЛЕМЕНТОВ С ПИРОГАЛЛОЛОМ, ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И МОРФИЕМ. V

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 25 III 1937)

1. Реакции с пирогаллолом и галловой кислотой

В дополнение к реакциям, изученным нами в сообщении I (1), были изучены реакции празеодима, эрбия, иттрия и смеси неодима и празеодима (так называемого дидима). Полученные результаты сопоставлены в табл. 1.

Таблица 1

1% галловая кислота в аммиачной среде

| Соединение | Что наблюдается |
|--|--|
| Нитрат празеодима (Кальбаум) | Ярко-розовый осадок; при стоянии светлеет |
| Нитрат дидима (Кальбаум) (Pr+Nd) | Ярко-розовый осадок; при стоянии светлеет |
| Нитрат эрбия (Кальбаум) | Лиловато-розовый осадок; при стоянии светлеет |
| Нитрат иттрия (Пулен) | Розовато-желтый осадок; при стоянии светлеет |
| Сульфат церия (4), приготовленный по Гиллебранду | Сине-фиолетовый осадок, темнеющий при стоянии |
| Нитрат тория | Оранжево-красный раствор и хлопья осадка того же цвета |
| Нитрат лантана | Коричневый раствор и хлопья осадка того же цвета |

Порядок смешения был следующий:

Изучаемая соль, затем галловая кислота и наконец концентрированный раствор аммиака. С пирогаллолом в аммиачной среде нитрат дидима дает

желтовато-белый осадок. При стоянии осадок делается светлорыжевным. Осадки неодима и празеодима с пирогаллолом описаны Fernandes (2).

Нитрат иттрия в уксуснокислой среде с галловой кислотой дает светло-желтый раствор. Сульфат церия (приготовленный по Гиллебранду) в кислой среде с галловой кислотой дает быстро исчезающее светлооранжевое окрашивание. Реакции были изучены при концентрациях солей 0.01 M—0.1 M. Таким образом каждый из этих редкоземельных элементов дает характерный для него яркий осадок или окрашивание. Особый интерес эти реакции приобретают в связи с анализом руд ловчорита, лопарита и других, содержащих редкоземельные элементы основного и кислотного характера (церий, ниобий, тантал и др.).

Недавно М. С. Платонов, Н. Ф. Кривошлыков и А. А. Маракаев (3) описали новые качественные реакции на ниобий и тантал. Нужно указать, что эти реакции в части, касающейся п о л и ф е н о л о в, давно употребляются для отделения ниобия и тантала (4). По реакциям с пирогаллолом и галловой кислотой ниобий очень похож на титан. Аналогичная реакция с титаном была нами использована для колориметрического определения (5).

Калий-тантал-фторид в нейтральной и уксуснокислой среде не дает окрашивания с пирогаллолом. В солянокислой или сернокислой среде тантал 0.1 M дает сравнительно слабое серно-желтое окрашивание, и при стоянии выделяется небольшой осадок.

Соль тантала для этих опытов была нами приготовлена из металлического тантала растворением в плавиковой кислоте, в присутствии нескольких капель азотной кислоты или перекиси водорода, с последующим прибавлением едкого калия и серной кислоты (по Тредвелл-Голлу) (6). Так как пирогаллол легко окисляется, то вообще лучше для этих опытов заменять его галловой кислотой (табл. 2):

Таблица 2

1% раствор галловой кислоты

| Соль | Что наблюдается |
|---------------|---|
| K_2NbF_7 | В нейтральной среде: яркожелтая окраска. В аммиачной: оранжево-красная |
| K_2TaF_7 | В нейтральной среде: слабозелтая. В уксуснокислой: желтая. Выделяется осадок |
| $ZrO(NO_3)_2$ | В нейтральной среде: бесцветный раствор. В аммиачной: желто-оранжевый раствор |
| Ti + Ce (4) | Титан мешает реакции на церий |
| Nb + Ce (4) | Ниобий мешает реакции на церий. Церий ослабляет реакцию на ниобий |
| Ta + Ce (4) | Тантал мешает реакции на церий. В аммиаке светлорыжевый раствор |

Таким образом титан, ниобий и тантал мешают реакции на церий с пирогаллолом и галловой кислотой. Это объясняет, почему галловой кислотой

нельзя открыть церий в ловчоритовой руде, но можно открыть его в ее концентрате (7).

2. Реакции с морфием

В дополнение к сообщению III (8) были изучены реакции солянокислого морфия с солями празеодима, дидима (смесь неодима и празеодима), эрбия, иттрия, титана, циркония, ниобия и тантала. Полученные результаты сопоставлены в табл. 3.

Раствор солянокислого морфия Таблица 3

| Соль | Что наблюдается |
|---|---|
| Нитрат празеодима (Кальбаум) | В аммиаке сначала не дает окрашивания; при стоянии осадок однако постепенно окрашивается в светлорыжий цвет |
| Нитрат дидима (Кальбаум) (Pr+Nd) | То же, что и празеодим |
| Нитрат эрбия (Кальбаум) | В нейтральной и аммиачной среде не дает окрашивания с морфием, но только белые хлопья осадка |
| Нитрат иттрия (Пулен) | То же, что и эрбий |
| Сульфат титана (4) (Кальбаум) | То же, что и эрбий |
| Нитрат циркония (Кальбаум) | Белый студенистый осадок |
| Калий-ниобий-фторид (Кальбаум) | Белый мелкий осадок |
| Калий-тантал-фторид (из металлического тантала) | Белый мелкий осадок |

Темнокоричневая окраска сульфата церия (4) с морфием в аммиачной среде с течением времени ослабевает, делается светлорыжей. Наоборот, окраска солей празеодима и дидима с течением времени усиливается — с едва заметной до ясно светлорыжей. Однако она слабее, чем окраска церия (4) и церия (3) с морфием и аммиаком.

Ниобий и тантал не мешают реакции на церий с морфием и аммиаком, но ослабляют получаемую окраску.

Если брать не разбавленный раствор калий-тантал-фторида, приготовленного по Тредвелл-Голлу, то с морфием он дает в кислой среде желтое окрашивание, переходящее в аммиачной среде в светлый розовато-лиловатый мелкий осадок. Если же первоначальный крепкий раствор K_2TaF_7 разбавить несколько водой, то окрашивания не наблюдается — ни в кислой ни в аммиачной среде. Выпадает белый, мелкий, хлопьевидный осадок.

Выводы

Описаны новые реакции редкоземельных элементов с галловой кислотой, пирогаллолом и солянокислым морфием в аммиачной среде.

Институт общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
25 III 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. М. Шемякин, ЖОХ, 4, 248 (1934); ZS. anorg. allg. Chem., 217, 272 (1934). ² Fernandes, Gazz. chim. Italiana, 56, 682 (1926). ³ М. С. Платонов, Н. Ф. Кривошлыков и А. А. Маракаев, ЖОХ, 6, 1815 (1936). ⁴ В. Гиллебранд и Г. Лендель, Практ. руков. по неорг. анализу, 519—520 (1935). ⁵ Ф. М. Шемякин и А. Неумолотова, ЖОХ, 5, 493 (1935); Spell, Colorim. Analysis, 365 (1936). ⁶ Тредвелл-Голл, Курс аналит. химии, I, 595 (1933). ⁷ Ф. М. Шемякин и М. П. Владимирова, За-водск. лабор., 5, 231 (1936). ⁸ Ф. М. Шемякин, ДАН, XIV, № 3, 113 (1937).