

Д. И. РЯБЧИКОВ и В. Я. ВОЛКОВА

**ТИОСУЛЬФАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 23 VII 1946)

Для редкоземельных элементов выделено большое число разнообразных солей. Их свойства и методы получения довольно подробно даны в литературе (1-4).

Среди солей этой группы металлов уже давно были изучены соли сернистой и серной кислот. Двойные серноокислые соли калия и натрия редкоземельных металлов, вследствие их различной растворимости, нашли важное практическое применение для отделения так называемой „цериевой группы“ (La, Ce, Pr, Nd, Sm) от остальных редкоземельных элементов.

В указанных литературных источниках отмечается гипосульфатный метод отделения редкоземельных элементов от сопутствующих им тория и скандия, соединения которых с тиосульфатом чрезвычайно трудно растворимы. Сколько-нибудь подробные указания о тиосульфатных соединениях этой группы элементов в литературе отсутствуют. Приводимый ниже фактический материал имеет целью восполнить этот пробел.

Тиосульфатные соединения редкоземельных металлов получают при взаимодействии растворимых солей этих металлов с тиосульфатом натрия. В общем случае реакция проходит по такому уравнению:



где Me=La, Ce, Pr, Nd и др.

Продукты реакции остаются в растворе, и небольшая их часть, если взятые растворы были достаточно концентрированными, постепенно выделяется в осадок в виде порошкообразной массы. Из раствора основная масса вещества, получившаяся в результате реакции, может быть выделена спиртом. При этом в случае этилового спирта продукт выделяется в виде маслянистой жидкости, которая постепенно превращается в порошок. Метиловый же спирт, после его добавления, сразу выделяет порошкообразный осадок. Как удалось установить, трехкратный объем метилового спирта от объема исходного раствора почти нацело выделяет взятое для опыта количество редкоземельного элемента в виде тиосульфатного соединения.

Выделенный продукт представляет собой порошок белый или слабо окрашенный в характерные тона, свойственные некоторым цветным ионам металлов этой группы элементов. Аналитически состав осадка соответствует безводной форме: $\text{Me}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, где Me = La, Ce, Pr, Nd, Er и Th (S_2O_3)₂.

Содержится: Me 44,85 — 47,79%; S 31,68 — 30,21%.

Выделенный спиртом осадок затем очень плохо растворяется в воде. В подкисленном соляной кислотой растворе, наоборот, растворение происходит быстро, но зато оно сопровождается разрушением тиосульфатного соединения с выделением элементарной серы, а в растворе накапливается сульфитная форма редкоземельного металла по реакции $Me_2(S_2O_3)_3 \rightarrow Me_2(SO_3)_3 + 3S$.

Обращает на себя внимание характер выделяющейся элементарной серы. Она отлична от той, которая получается при подкислении растворов тиосульфатов щелочных металлов.

Тиосульфатные соединения редкоземельных элементов недостаточно прочны, и отделение лабильной серы происходит и в том случае, если при их выделении метиловым спиртом образующийся порошкообразный осадок оставить в маточном растворе на продолжительное время.

Элементарная сера в этом случае получается в виде кристаллического осадка; количественно она соответствует половине всей серы, находящейся в соединении. Осадок же превращается в сульфитные соединения.

Эта лабильная сера в тиосульфатных соединениях редкоземельных металлов отделяется сравнительно легко при повышении температуры, причем она выгорает, а в результате остается все тот же сульфит взятых металлов состава $Me_2(SO_3)_3$.

Дальнейшее нагревание до $800-1000^\circ$ различным образом действует на состав тиосульфатных соединений. Тиосульфатные соединения четырехвалентного тория $Th(S_2O_3)_2$ и трехвалентного церия $Ce_2(S_2O_3)_3$ в процессе прокаливании оказываются в виде соответствующих окислов четырехвалентных металлов: ThO_2 и CeO_2 . В этом случае вся сера из тиосульфатных соединений этих металлов нацело выгорает.

Иначе ведут себя под влиянием высокой температуры тиосульфатные соединения трехвалентных элементов цериевой группы. В этом случае прокаливании при той же температуре не приводит к полной потере серы, которая частично сохраняется. Получающиеся в результате прокаливании при температуре 1000° соединения, по данным анализа, близко подходят к составу, который может быть выражен формулой $Me_2O(SO_3)_2$. Для испытуемых металлов мы имеем: $La_2O(SO_3)_2$, $Nd_2O(SO_3)_2$, $Pr_2O(SO_3)_2$.

Внешне это обстоятельство можно отчетливо наблюдать на соединении прозеодимия. Как известно, окисел прозеодимия, получающийся при этой температуре, имеет темнокоричневую окраску, получающееся же соединение состава $Pr_2O(SO_3)_2$ сохраняет характерную для солей этого элемента зеленую окраску. Особенно интересна резкая разница в растворимости продуктов прокаливании тиосульфатных соединений редкоземельных элементов. В то время как окислы ThO_2 и CeO_2 в соляной кислоте почти нерастворимы, соединения состава $La_2O(SO_3)_2$, $Nd_2O(SO_3)_2$ и $Pr_2O(SO_3)_2$ отлично растворяются при нагревании даже в разбавленной (1:4) соляной кислоте.

Такое различное отношение тиосульфатных соединений церия и остальных элементов цериевой группы к повышенной температуре привело к мысли о возможности отделения церия этим способом от остальных элементов.

Для выяснения поставленного вопроса первоначально исходили из имевшихся в нашем распоряжении тиосульфатных соединений: $La_2(S_2O_3)_3$, $Ce_2(S_2O_3)_3$, $Pr_2(S_2O_3)_2$ и $Nd_2(S_2O_3)_2$. Были проведены две серии опытов, в которых соотношения исходных веществ составляли:

- I. $Ce_2(S_2O_3)_3 - 50\%$; $La_2(S_2O_3)_3 - 25\%$; $Pr_2(S_2O_3)_2 - 25\%$.
- II. $Ce_2(S_2O_3)_3 - 50\%$; $La_2(S_2O_3)_3 - 25\%$; $Nd_2(S_2O_3)_2 - 25\%$.

Точные навески взятых продуктов тщательно перемешивались и прокаливались в течение часа при температуре 1000° . Характер про-

каленного остатка внешне оставался одинаковым в обеих сериях. Не наблюдалось появления темнокоричневого окрашивания в опытах с тиосульфатом прозеодимия. Это доказывало, что прозеодимий не превратился в окисную форму, а сохранился в виде серусодержащего соединения $\text{PrO}(\text{SO}_3)_2$.

Продукты прокаливания в каждой серии опытов растворялись в разбавленной кислоте (1:4 HCl), а нерастворимый остаток отделялся фильтрованием. Осадок и фильтрат исследовались каждый в отдельности. В результате было обнаружено полное отделение церия в виде нерастворимого осадка. В растворе оказывались в I серии лантан и прозеодимий, а во II серии лантан и неодимий.

В результате подобной обработки в нерастворимом остатке фактически оказывалось около 49% CeO. В растворимой части на долю окислов элементов цериевой группы лантана, прозеодимия и неодимия приходилось около 50–51%.

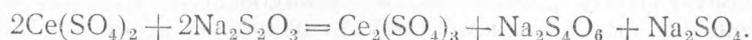
Другой особенностью тиосульфатных соединений элементов цериевой группы и сопутствующих им в природных минералах тория и кальция является их различная растворимость в воде и в водно-спиртовом растворе. Это обстоятельство дает возможность отделить сумму редкоземельных элементов от тория и кальция. Дело в том, что тиосульфат тория ($\text{Th}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$) в воде почти не растворим, а из металлов щелочноземельной группы кальций, в отличие от бария и стронция, не дает соединений с щелочными тиосульфатами. Основываясь на этом, оказалось возможным разделить синтетическую смесь, составленную из азотнокислых солей тория, церия и кальция. Торий в виде $\text{Th}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ выделяется в осадках при добавлении тиосульфата натрия и непродолжительного нагревания раствора. Церий, так же как и другие элементы цериевой группы, остается в растворе и отделяется добавлением метилового спирта. Кальций же и при этих условиях из раствора не выделяется. В результате были получены следующие данные:

		1	2
Взято	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	— 0,5000 г	1,0022 г
	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	— 2,4010 г	4,8060 г
	CaCl_2	— 1,8012 г	3,6020 г

Получено в осадках в г

	Требуется по расчету	Получено фактически
1 $\text{Th}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$.	0,4144	0,4012
$\text{Ce}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2$.	1,7045	1,7054
2 $\text{Th}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$.	0,8265	0,8240
$\text{Ce}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2$.	3,4130	3,3400

Нами было также исследовано действие раствора тиосульфата натрия на раствор сульфата четырехвалентного церия. При этом оказалось, что в нейтральных или близких к этим условиям реакция протекает по уравнению:



Тиосульфат четырехвалентным церием окисляется только до тетраионата. Реакция проходит количественно с отчетливо заметным переходом окраски в эквивалентной точке, а также резким скачком

потенциала. Это обстоятельство может быть использовано для объемного определения церия в присутствии других элементов этой группы.

Наши наблюдения расходятся с данными Кольтгофа (5), который считает, что в этих условиях тиосульфат окисляется до сульфата соединением четырехвалентного церия.

Лаборатория геохимических проблем
им. В. И. Вернадского
Академии Наук СССР

Поступило
23 VII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 J. W. Mellor, Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 5, 1929, p. 494. 2 P. Pascal, Traité de Chimie minérale, 8, 1933. 3 Б. Ф. Браунер, Элементы редких земель, Дополнение к гл. 17 „Основ химии“ Д. И. Менделеева, изд. 1931 г. 4 G. Hevesy, Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues, 1929. 5 И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, 1938, стр. 551.