

Я. Я. ДОДОНОВ и К. Ф. ПРОТЯНОВА

**ОБ α -БРОМ-[*d*-КАМФОР]- π -СУЛЬФОНАТАХ
ЛЕВОГО КРЫЛА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 1 VIII 1949)

Разделение редкоземельных элементов и получение их в совершенно чистом состоянии является, как это до сих пор общепризнано, задачей чрезвычайной трудности, чем и обусловливается огромное число поисков в этом направлении и разнообразие применяемых с большим или меньшим успехом методов разделения и очистки.

Трудности эти, как известно, вытекают из сходства электронных структур редкоземельных элементов, достройка которых от элемента к элементу, касаясь глубоко лежащего $4f$ слоя, оказывает лишь весьма незначительное влияние на изменение их свойств. А отсюда и отсутствие типических химических реакций для отдельных редкоземельных элементов в трехвалентном их состоянии, которыми можно было бы воспользоваться для обнаружения примесей соседей. Почти единственным критерием для суждения о чистоте выделяемых элементов, помимо оптических методов анализа, служат определения атомных весов.

В недавно опубликованной статье ⁽¹⁾ дается довольно полный обзор всех основных методов разделения редкоземельных элементов, что освобождает нас от необходимости на них останавливаться.

Новые пути в данной области прокладываются, повидимому, при помощи описанных позже ⁽²⁾ методов разделения, основанных на принципе обмена ионов в продуктах конденсации искусственно получаемых смол с формальдегидом, так называемых амберлитах, обладающих кислотным характером — типа RH^+ , где \bar{R} — органический остаток.

Среди различных способов разделения, очистки и индивидуализации редкоземельных элементов весьма значительное место занимают далеко не изжившие себя методы, имеющие почти столетнюю давность ⁽³⁾, основанные на применении многих десятков органических кислот. Одни из них благодаря малой растворимости солей служат для выделения всей группы редкоземельных элементов, другие — для фракционированного осаждения лишь части их или даже отдельных элементов. Ряд органических кислот склонен к образованию комплексных и внутримолекулярных соединений, которыми также пользуются в указанных целях. Кроме того, соли многих кислот находят применение для разделения обычными методами фракционированной кристаллизации.

Наше внимание привлекла еще неиспользованная в этом направлении α -бром-[*d*-камфор]- π -сульфо кислота. Образующие соли с ионами аммония, серебра и другими катионами, кислота эта с успехом применяется для расщепления асимметрических органических оснований на оптически активные стереоизомеры, давая в ряде случаев резко различающиеся по растворимости и по форме кристаллов

соли с отдельными компонентами (4). Помимо того, значительным преимуществом этой кислоты является ее высокий молекулярный вес (311,19), во много раз увеличивающий вес исходного материала, что дает возможность оперировать при дробной кристаллизации с меньшими количествами последнего. Но одновременно здесь преследовалась и другая цель — исследовать возможность воспользоваться оптической активностью этой кислоты для суждения (по удельному вращению плоскости поляризации растворами ее солей с отдельными элементами) об их чистоте.

Нечто подобное, между прочим, мы находим в предложении применения винной кислоты для определения относительного содержания циркония и гафния в смесях их окислов, основанного на том, что повышенные вращения плоскости поляризации винной кислоты в щелочном растворе для гафния значительно ниже, чем для циркония (5).

С другой стороны, так как молекулярная вращательная способность $[M]_D$ для α -бром- $[d$ -камфор]- π -сульфоокислоты при определенных концентрациях известна (273° (6) или $272,12^\circ$ в пересчете на ее ион), то, определив опытным путем удельное вращение $[\alpha]_D$ соли того или другого редкоземельного элемента, по формуле $[M]_D = 272,12^\circ =$

$$= \frac{[\alpha]_D M/3}{100}$$
 мы имеем возможность вычислить величину эквивалента соли $M/3$ ($= \frac{\mathcal{E}^{+++} R_3}{3}$, где R — ион бромкамфорсульфоокислоты, равный 310,18), а отсюда эквивалент металла \mathcal{E}^{+++} , равный $M/3 - R$, и его атомный вес.

Исходными материалами для получения бромкамфорсульфонатов служил хлористый церий, а также щавелевокислый лантан и двойная азотномагниева соль неодима, любезно предоставленные нам в небольших количествах проф. Заозерским.

Препарат неодима содержал следы церия, а оксалат лантана — следы церия и празеодима.

Синтезированный нами бромкамфорсульфонат аммония (7) обменным разложением с нитратом серебра превращался в необходимую в дальнейшем соль серебра. Неодим из двойного нитрата был предварительно выделен в виде оксалата. Полученные прокаливанием оксалатов окислы неодима и лантана по растворении в азотной кислоте углекислым аммонием перевелись в карбонаты. Тщательно промытые водой и высушенные в вакуум-эксикаторе карбонаты растворялись в соляной кислоте с таким расчетом, чтобы при растворении оставался их небольшой остаток. Полученные растворы по отфильтровании выпаривались на водяной бане и выдерживались в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом и твердым едким кали до достижения закристаллизовавшейся массой постоянного веса. Синтезированные таким образом хлориды лантана и неодима, а также готовый хлористый церий, будучи растворены в воде, обменным разложением на водяной бане с раствором серебряной соли бромкамфорсульфоново́й кислоты количественно переводились в соли последней. Отфильтрованные от хлористого серебра и выпаренные на водяной бане до небольшого объема растворы в вакуум-эксикаторе превращались в сплошную кристаллическую массу, бесцветную у лантана и церия и окрашенную в розовато-сиреневый цвет у неодима.

При рассмотрении в микроскоп взятые в процессе выпадения из растворов кристаллы соли церия представляли собою тончайшие иглы, напоминающие по виду стеклянную вату, кристаллы соли лантана — иглы, собранные в пучки, иногда расходящиеся от одной точки. Кристаллы соли неодима, получавшиеся при медленной кристаллизации, представляли собой длинные, тонкие, иногда расходящиеся веером призмы.

Полученные кристаллы, тщательно отфильтрованные под уменьшенным давлением на стеклянной воронке с небольшой фарфоровой пластинкой и отжатые от остатков маточного раствора фильтровальной бумагой, выдерживались до постоянного веса в эксикаторе над серной кислотой. Повторными выпариваниями маточных растворов во всех случаях получались дополнительные фракции синтезированных солей.

Суммарные выходы их значительно превышали теоретические, вычисленные по весу выделенного при реакции обмена хлористого серебра, что указывало на наличие в полученных солях кристаллизационной воды. Определения последней осуществлялись в вакууме при 3—4 мм, причем навески в небольших закрываемых притертыми пробками пробирках помещались в колбу, обогреваемую кипящей водой.

Обезвоженные этим путем бромкамфорсульфонаты из первых, выделенных при кристаллизации, фракций использовались как для анализа, так и для поляриметрических определений.

Все они при нагревании разлагаются не плавясь, легко растворимы в воде, не растворимы в безводном этиловом спирте и других органических растворителях.

Анализ солей сводился к определению содержания в них редкоземельных элементов путем выделения их в виде оксалатов и последующего прокаливания. Полученные окислы CeO_2 , La_2O_3 и Nd_2O_3 взвешивались. Поляриметрические измерения бромкамфорсульфонатов, содержащих примерно 1/2000 мол. в 20 мл водного раствора, производились в трубке длиной 20 см при освещении натриевым светом.

Средние значения выводились из 30—40 отсчетов угла вращения, определенного с точностью до $0,01^\circ$. Величины атомных весов вычислялись по вышеприведенной формуле.

α -бром- [*d*-камфор]- π -сульфонат лантана
(11,09 г из 3,33 г оксалата)

Водная соль. 1,0015 г вещества: 0,1225 г H_2O

Найдено %: H_2O 12,23
 $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{BrS})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: H_2O 11,88

Безводная соль. 1. 0,1957 г вещества: 0,0294 г La_2O_3
2. 0,1731 г вещества: 0,0264 г La_2O_3

Найдено %: La 12,81, 13,00
 $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{BrS})_3$. Вычислено %: La 12,99
0,5107 г вещества (в 20 мл раствора, трубка 20 см, Na-свет)
 $\alpha_D = 3,90^\circ$; $[\alpha]_D = 76,36^\circ$

Атомный вес La: найдено 138,48, теор. 138,92

α -бром- [*d*-камфор]- π -сульфонат церия
(19,7 г из 6 г хлорида)

Водная соль. 1,0488 г вещества: 0,1224 г H_2O

Найдено %: H_2O 11,62
 $\text{Ce}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{BrS})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: H_2O 11,82

Безводная соль. 1. 0,1964 г вещества: 0,0322 г CeO_2
2. 0,2266 г вещества: 0,0368 г CeO_2

Найдено %: Ce 13,35, 13,22
 $\text{Ce}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{BrS})_3$. Вычислено %: Ce 13,09
0,5484 г вещества (в 20 мл раствора, трубка 20 см, Na-свет)
 $\alpha_D = 4,18^\circ$; $[\alpha]_D = 76,22^\circ$

Атомный вес Ce: найдено 140,64, теор. 140,13

α -бром- [*d*-камфор]- π -сульфонат неодима
(7,08 г из 4 г двойного магниевого нитрата)

Водная соль. 1. 0,7050 г вещества: 0,0935 г H_2O
2. 1,0162 г вещества: 0,1332 г H_2O

Найдено %: H_2O 13,24 13,11
 $\text{Nd}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{BrS})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: H_2O 13,11

Безводная соль. 1. 0,2259 г вещества: 0,0354 г Nd_2O_3
2. 0,3626 г вещества: 0,0572 г Nd_2O_3

Найдено %: Nd 13,44, 13,52
 $Nd(C_{10}H_{14}O_4BrS)_8$. Вычислено %: Nd 13,42
0,6384 г вещества (в 20 мл раствора, трубка 20 см, Na-свет)
 $\alpha_D = 4,85^\circ$; $[\alpha]_D = 75,97^\circ$
Атомный вес Nd: найдено 144,03, теор. 144,27

В приведенных результатах поляриметрических определений отчетливо проявляется заметное снижение удельного вращения синтезированных солей, идущее от элемента к элементу параллельно увеличению их атомных весов, что дает возможность подойти к исчислению последних, а отсюда делать заключение и о степени чистоты исходных препаратов. Так, вычисленное этим путем пониженное значение для атомного веса неодима (144,03) может, с нашей точки зрения, с большей долей вероятности быть объяснено загрязненностью исходной соли его следами церия и лантана, нежели ошибками определений.

Примесь церия, дающего при прокаливании SeO_2 , могла, в свою очередь, обусловить несколько больший вес полученного окисла.

С другой стороны, завышенные атомный вес (140,64) и вес окисла церия легко находят себе объяснение в примеси к исходному хлористому церию элементов иттриевой группы, которыми он легче всего обычно загрязняется в условиях получения из естественного сырья.

К сожалению, недостаточные количества имеющегося в нашем распоряжении материала не дали пока возможности проследить за ходом изменений найденных величин по мере очистки синтезированных солей путем их перекристаллизации.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
21 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. И. Рябчиков и Е. А. Терентьева, Усп. хим., 16, 461 (1947). ² D. H. Haggis and E. R. Tompkins, Journ. Am. Chem. Soc., 69, 2792 (1947). ³ Gmelin-Kraut's Handb. anorg. Chem., 4, Abt. 1, 419, 1928. ⁴ J. Meisenheimer u. J. Dodonow, Lieb. Ann., 385, 134 (1911); J. Dodonow, Journ. prakt. Chem., 117, 154 (1927). ⁵ Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabell., 5 Aufl., 3 Ergzb., 2 Teil, 1734 (1935). ⁶ J. Meisenheimer, Ber., 41, 3966 (1908). ⁷ F. S. Kipping and W. J. Pore, Journ. Chem. Soc., 67, 356 (1894).