

ХИМИЯ

Н. Н. САХАРОВА

О ДВОЙНЫХ ХЛОРИДАХ ЛАНТАНА, ЦЕРИЯ И НЕОДИМА
С ХЛОРИДОМ ТЕТРАФЕНИЛФОСФОНИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 30 XII 1950)

Г. В. Медокс и мною было установлено, что при взаимодействии спиртовых растворов нитратов лантана, церия и неодима с таким же раствором нитрата тетрафенилфосфония образуются хорошо кристаллизующиеся двойные нитраты типа $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{NO}_3$. Эти соли неустойчивы по отношению к воде, характеризуются различной растворимостью в некоторых органических растворителях и, в частности, в этиловом спирте. Они имеют четкие температуры плавления, различающиеся на несколько градусов, что дает некоторую возможность судить о степени чистоты отдельных препаратов.

В связи с этим была сделана попытка синтезировать двойные хлориды лантана, церия и неодима с хлоридом тетрафенилфосфония, причем удалось получить из 96% этилового спирта в присутствии небольшого количества ацетона или этилового эфира ряд двойных солей состава $\text{MeCl}_3 \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}] \text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Исходными материалами служили: хлористый церий, полученный из очищенной путем многократных перекристаллизаций двойной азотноаммонийной соли четырехвалентного церия, оксалат лантана и двойной магниевый нитрат неодима. Препарат лантана содержал следы церия и празеодима, а соль неодима — следы церия. Синтезированный безводный хлористый тетрафенилфосфоний имел свойственную ему температуру плавления 264° ⁽¹⁾.

Полученные хлориды редкоземельных элементов предварительным выдерживанием в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием и фосфорным ангидридом частично обезвоживались. Затем в них определялось содержание редкоземельных элементов оксалатным методом с последующим переводом оксалатов в соответствующие окислы. На основании данных анализа частично обезвоженных хлоридов рассчитывалось необходимое для образования двойных солей состава $\text{MeCl}_3 \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}] \text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ количество хлорида тетрафенилфосфония. Хлориды редкоземельных элементов и хлорид тетрафенилфосфония растворялись в отдельности при слабом нагревании в 96% этиловом спирте, причем для растворения бралось примерно по 2,5 мл спирта на 1 г соли. Полученные прозрачные, теплые растворы смешивались вместе. Затем к охлажденным до комнатной температуры растворам при постоянном встряхивании по каплям прибавлялся ацетон или эфир до появления слабого помутнения, после этого покрытые часовыми стеклами колбочки с растворами оставлялись в покое. Через 40—50 мин. начинали выделяться прозрачные кристаллы в виде тонких длинных бесцветных призм в случае лантана и церия и окрашенных в сиреневый цвет в случае соли неодима. Отфильтрованные от маточного раствора под уменьшенным давлением кристаллы промывались ацетоном и сушились на воздухе до потери способности их прилипать к стенкам стеклянного стаканчика.

Температуры плавления полученных кристаллогидратов оказались равными: для соли лантана $114,5^{\circ}$, для соли церия $115,5^{\circ}$ и для неодима $117,5^{\circ}$. Трехкратная перекристаллизация полученных солей из небольшого количества спирта с добавлением ацетона или эфира не привела к изменению их температур плавления. Выход солей колебался от 81,8 до 95,2%.

Как показали исследования, полученные соли содержали кристаллизационную воду, которая медленно удалялась в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием и фосфорным ангидридом. Двойные хлориды лантана, церия и неодима хорошо растворялись в 96% и абсолютном спирте, в метиловом спирте, в пиридине, анилине и смеси этилового спирта с хлороформом. Растворимость этих солей в этиловом спирте заметно уменьшалась от лантана к неодиму — соль лантана более растворима в спирте, чем аналогичная соль неодима. Все они практически нерастворимы в ацетоне, хлороформе, эфире, бензole, толуоле и ксилоле. Растворяясь в воде, эти соли распадались с образованием соответствующих хлоридов.

Определение кристаллизационной воды осуществлялось в вакууме при 3—4 мм, причем навески солей в небольших пробирках с притертymi пробками помещались в колбу, обогреваемую кипящей водой. Анализы обезвоженных солей на содержание редкоземельных элементов проводились путем выделения их в виде оксалата с последующим прокаливанием до образования соответствующих окислов. Содержание тетрафенилфосфония определялось весовым путем в виде его перманганата состава $[(C_6H_5)_4P]MnO_4$ (²), хлора — весовым путем в виде хлорида серебра.

Двойной хлорид лантана с тетрафенилфосфонием

Водная соль. Найдено %:	H_2O 18,94
$LaCl_3 \cdot [(C_6H_5)_4P]Cl \cdot 8H_2O$. Вычислено %:	H_2O 18,86
Безводная соль. Найдено %:	La 22,54, 22,47; $(C_6H_5)_4P$ 54,79, 54,83; Cl 22,78; 22,80
$LaCl_3 \cdot [(C_6H_5)_4P]Cl$. Вычислено %:	$(C_6H_5)_4P$ 54,73; Cl 22,86

Двойной хлорид церия с тетрафенилфосфонием

Водная соль. Найдено %:	H_2O 18,83
$CeCl_3 \cdot [(C_6H_5)_4P]Cl \cdot 8H_2O$. Вычислено %:	H_2O 18,82
Безводная соль. Найдено %:	Cl 22,65, 22,52; $(C_6H_5)_4P$ 54,56, 54,54; Cl 22,72, 22,76
$CeCl_3 \cdot [(C_6H_5)_4P]Cl$. Вычислено %:	$(C_6H_5)_4P$ 54,62; Cl 22,83

Двойной хлорид неодима с тетрафенилфосфонием

Водная соль. Найдено %:	H_2O 18,79
$NdCl_3 \cdot [(C_6H_5)_4P]Cl \cdot 8H_2O$. Вычислено %:	H_2O 18,73
Безводная соль. Найдено %:	Nd 23,16, 23,20; $(C_6H_5)_4P$ 54,17, 54,16; Cl 22,49, 22,44
$NdCl_3 \cdot [(C_6H_5)_4P]Cl$. Вычислено %:	$(C_6H_5)_4P$ 54,26; Cl 22,67

Безводные двойные хлориды лантана, церия и неодима с тетрафенилфосфонием по виду аморфны, не плавятся при нагревании, растворяются в тех же органических растворителях, что и водные соли. При этом необходимо отметить, что соль церия, теряя кристаллизационную воду, приобретает желтую окраску. При хранении на воздухе все они переходят в водные кристаллогидраты с соответствующими температурами плавления.

В заключение выражают глубокую благодарность проф. Я. Я. Додонову и Г. В. Медокс за содействие в осуществлении настоящей работы.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
11 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. Я. Додонов и Г. В. Медокс, Вег., 61, 907 (1928). ² Г. В. Медокс и А. В. Крылов, ЖХХ, 13, 1529 (1940).