Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103. № 4

ХИМИЯ

Академик Г. Г. УРАЗОВ, В. Б. ТУЛИНОВА, В. Е. ПЛЮЩЕВ и Н. И. ЧУЙКИНА

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ ЛАНТАНА И АММОНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Способность сульфатов редкоземельных элементов образовывать с сульфатами щелочных металлов, а также с сульфатом аммония многочисленные двойные соли известна уже давно.

Характерным для этих солей является заметное различие их растворимости в избытке растворов соответствующих сульфатов. Поэтому получение двойных сульфатов и изучение их свойств представляет не только научный интерес, но привлекает также внимание препаративной химии. Известно, например, что при обработке растворов сульфатов редкоземельных элементов насыщенными растворами сульфатов натрия, калия или аммония сульфаты цериевой группы выпадают в осадок, элементы же иттриевой группы остаются в растворе. Определение электропроводности таких растворов, содержащих элементы иттриевой группы, показало ([1], [2]), что значительная часть ионов редкоземельных элементов находится в составе комплексных анионов $[Me^{III}(SO_4)_3]^{3-}$.

Это дает основание рассматривать двойные сульфаты как комплексные соединения. Хотя имеются предположения ([3]), что устойчивость сульфатных комплексов в ряду скандий — лютеций должна падать от скандия до лантана, а затем медленно увеличиваться от лантана к лютецию и, таким образом, лантан должен проявлять наименьшую склонность к образованию комплексных соединений, в литературе описано много двойных солей, образованных сульфатом этого элемента. В частности, описаны двойные сульфаты, образованные сульфатом лантана с сульфатом аммония.

Исследуя растворимость сульфата лантана в растворах сульфата аммония при комнатной температуре, Барр ([4]) установил, что уменьшение растворимости сульфата лантана в этих растворах связано с образованием двойных солей. Не определяя границы существования тех или иных твердых фаз, он нашел, что могут образовываться следующие соли: $La_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$; $2La_2(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$ и $La_2(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$.

Наиболее подробно изучалось образование двойных сульфатов лантана и аммония Замбонини и Столфи ([5]), которые исследовали систему $La_2(SO_4)_3 — (NH_4)_2SO_4 — H_2O$ при 25°. Авторы установили образование в системе четырех двойных сульфатов: $La_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$; $La_2(SO_4)_3 \cdot 3(NH_4)_2SO_4$; $La_2(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$ и $La_2(SO_4)_3 \cdot 6(NH_4)_2SO_4$, но не подтвердили образования соединения $La_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8H_2O$, описанного еще Мариньяком ([6]), а также Вырубовым и Вернейлем ([7]), и двойного сульфата $2La_2(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$, описанного Барром ([4]).

Анализируя результаты, полученные Замбонини и Столфи, нетрудно убедиться, что тройная система $La_2(SO_4)_3 — (NH_4)_2SO_4 — H_2O$ при 25° не исследована полностью: отсутствуют точки, соответствующие кристаллизации чистых компонентов; нет указаний о методе определения состава

твердых фаз; характеристика двойных сульфатов, обнаруженных в системе, состоит лишь из описания формы кристаллов. Поэтому образование некоторых фаз, например $La_2(SO_4)_3 \cdot 6(NH_4)_2SO_4$, вызывает сомнение.

При более высоких температурах изучение системы не производилось вообще, вследствие чего остается невыясненным, изменяется ли с температурой состав двойных сульфатов и как изменяется их растворимость. Нами проведено подробное исследование системы $La_2(SO_4)_3$ — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O при 25; 50 и 75° с целью изучения условий образования двойных сульфатов лантана и аммония.

Составляющие данную тройную систему двойные системы в литературе описаны: растворимость сульфата лантана в воде изучена Мутманом и Религом [8] в пределах от 0 до 100°, растворимость сульфата аммония в воде изучена рядом авторов [9-11]. Для изучения тройной системы применен изотермический метод. Термостатирование сосудов обычного типа с их содержимым осуществлялось с точностью ± 0,1°.

Температура поддерживалась при помощи контактного термометра с магнитной головкой и электромагнитного реле высокой чувствительности. Равновесие устанавливалось в течение 13—15 суток. Отбор проб для анализа проводился общепринятыми приемами; составы твердых фаз определялись по методу остатков Шрейнемакерса. Кроме того, для идентификации твердых фаз применялись термический анализ, метод микрофотографии и оптического исследования. Для всех твердых фаз определялись формы кристаллов, интенсивность двупреломления, углы угасания и показатели преломления (иммерсионным методом).

Растворы и «твердые остатки» анализировались на ионы лантана, аммония и сульфат-ионы. Сульфат-ионы определялись общепринятым весовым методом в виде $BaSO_4$, ионы аммония — по методу Кьельдаля.

Наибольшие трудности представляло определение лантана. При определении элемента в исходном сульфате, при анализе «твердых остатков», а также растворов, содержащих более 0,1 вес. % $La_2(SO_4)_3$, пользовались общепринятым для определения редкоземельных элементов методом осаждения оксалатов из 0,25 *н* по HCl раствора с последующим прокаливанием осадка до окисла.

При анализе растворов определение лантана оксалатным методом проводилось из отдельных больших навесок (до 50 г). При малом содержании в пробе сульфата лантана элемент с успехом определялся методом колориметрического титрования. Этот метод основан на том, что нейтральные растворы редкоземельных элементов в присутствии органического реактива «арсеназо» приобретают красно-фиолетовую окраску, позволяющую обнаруживать эти элементы при разбавлении 1 : 3 000 000. По данным В. И. Кузнецова [12], присутствующие в растворе сульфат-ионы и ион аммония определению не мешают.

Предварительно проведенные нами контрольные опыты по использованию данного метода для определения малых количеств лантана показали вполне удовлетворительные результаты.

Исходным материалом для получения сульфата лантана служила его гидроокись, содержавшая, по данным спектрального анализа, 0,4 вес.% окиси церия и следы празеодима, неодима, иттрия и гадолиния. Гидроокись лантана растворялась в разбавленной (1 : 2) х. ч. H_2SO_4. После кристаллизации кристаллогидрата сульфата лантана и отделения его от маточника производилось обезвоживание соли при 450°. Обезвоженный сульфат лантана растворялся далее в 7-кратном (по весу) количестве ледяной воды, так как безводный сульфат при этом хорошо растворяется. После фильтрования раствор медленно нагревался до 25—30°; при этом кристаллизовался $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ в виде крупных удлиненных бесцветных призматических кристаллов. Двупреломление таких кристаллов очень

низкое, угасание прямое, удлинение положительное. Показатели преломления: $n_g = 1{,}570 \pm 0{,}001$; $n_p = n_m = 1{,}564 \pm 0{,}001$.

Результаты химического анализа показали, что полученный сульфат лантана действительно представлял девятиводную соль.

Найдено %: La_2O_3 44,92; SO_3 32,86; H_2O 22,28; Σ 100,06
$La_2O_3 \cdot 9H_2O$. Вычислено %: La_2O_3 44,76; SO_3 32,99; H_2O 22,25; Σ 100,00

Растворимость $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (в вес. %): при 25° — 2,12, при 50° — 1,26, при 75° — 0,981 (считая на $La_2(SO_4)_3$).

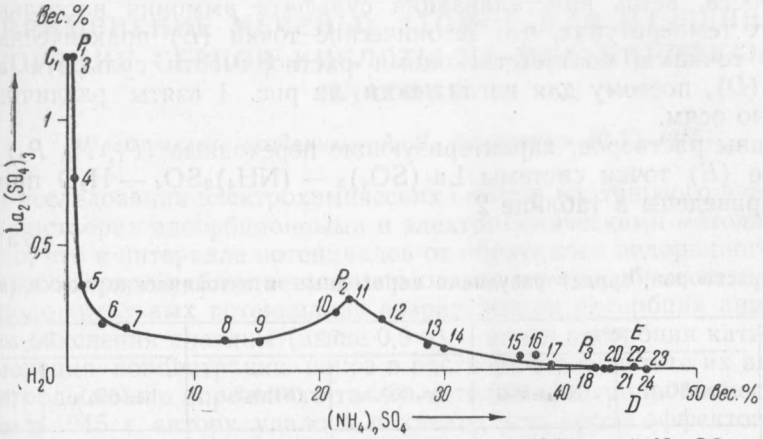


Рис. 1. Изотерма растворимости в системе $La_2(SO_4)_3$ — $(NH_4)_2SO_4$ — — H_2O при 50°

Сульфат аммония был получен нейтрализацией 25% раствора аммиака 50% х. ч. H_2SO_4 и испарением раствора. Показатели преломления сульфата аммония были найдены $n_g' = 1{,}533 \pm 0{,}001$, $n_p' = 1{,}521 \pm 0{,}001$ и $n_m' = 1{,}523 \pm 0{,}001$, в хорошем соответствии со справочными данными.

Таблица 1

Характеристика двойных сульфатов лантана и аммония

Состав двойных сульфатов	Описание кристаллов	Двупреломление	Угасание	Показатели преломления (средн.)
$La_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$	Бесцветн., удлинен. кристаллы, представляющие комбинацию призмы с дипирамидой; часто образуют крестообразные сростки	Высок.	Косое, угол 30°	$n_g' = 1{,}620 \pm \pm{,}001$ $n_p' = 1{,}596 \pm \pm 0{,}001$
$La_2(SO_4)_3 \cdot 3(NH_4)_2SO_4$	Бесцветн., вытянут. кристаллы	Невысок.	Прямое	$n_g' = 1{,}594 \pm \pm 0{,}001$ $n_p' = 1{,}580 \pm \pm 0{,}001$
$La_2(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$	Удлинен. пластинки со скошен. углами	Высок.	Угол угас. с длин. стороной 27°	$n_g' = 1{,}582 \pm \pm 0{,}001$ $n_p' = 1{,}553 \pm \pm 0{,}001$

Растворимость $(NH_4)_2SO_4$ (в вес. %): при 25° — 43,51, при 50° — 46,16, при 75° — 48,23. На рис. 1 приведена изотерма растворимости в си-

стеме $La_2(SO_4)_3$ — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O при 50°. Аналогичный характер имеют изотермы при 25 и 75°.

Изотермы растворимости в системе состоят из пяти ветвей, соответствующих кристаллизации чистых компонентов $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ и $(NH_4)_2SO_4$ и трех двойных сульфатов: $La_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $La_2(SO_4)_3 \cdot 3(NH_4)_2SO_4$ и $La_2(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$. Образования двойного сульфата $La_2(SO_4)_3 \cdot 6(NH_4)_2SO_4$, описанного Замбонини и Столфи [5], и сульфата $2La_2(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$, описанного Барром [4], не наблюдалось. Характеристика образующихся в системе двойных сульфатов дана в табл. 1. Ветви кристаллизации чистых компонентов очень малы, в частности, ветвь кристаллизации сульфата аммония настолько мала при всех температурах, что эвтонические точки (E) практически совпадают с точками, соответствующими растворимости сульфата аммония в воде (D), поэтому для наглядности на рис. 1 взяты различные масштабы по осям.

Составы растворов, характеризующие переходные (P_1, P_2, P_3) и эвтонические (E) точки системы $La_2(SO_4)_3$ — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O при 25; 50 и 75°, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Составы растворов, характеризующие переходные и эвтонические точки (в вес. %)

Характерные точки	25°		50°		75°	
	$La_2(SO_4)_3$	$(NH_4)_2SO_4$	$La_2(SO_4)_3$	$(NH_4)_2SO_4$	$La_2(SO_4)_3$	$(NH_4)_2SO_4$
P_1	2,11	0,757	1,26	0,481	0,981	0,449
P_2	0,402	21,21	0,285	22,40	0,164	27,77
P_3	0,138	33,70	0,020	41,98	0,019	45,57
E	0,002	43,50	0,002	45,96	0,001	48,38

Как видно из данных таблицы и графического изображения, соединение $La_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ имеет наибольшую область существования, которая при повышении температуры увеличивается: незначительно при переходе от 25 к 50° и заметно при переходе к 75°. Ветвь кристаллизации соединения $La_2(SO_4)_3 \cdot 3(NH_4)_2SO_4$ занимает при всех температурах значительную часть изотерм. Растворы, в присутствии которых это соединение устойчиво, с повышением температуры обогащаются сульфатом аммония.

Ветвь кристаллизации соединения $La_2(SO_4)_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_4$ при 50° меньше, чем при 25°; при дальнейшем повышении температуры до 75° она почти не меняется по величине, но смещается в область растворов с более высоким содержанием сульфата аммония.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 IV 1925

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. И. Рябчиков, Вступит. статья к кн. Д. Иост, Г. Рэссель, К. Гарнер, Редкоземельные элементы и их соединения, ИЛ, 1949. [2] Д. И. Рябчиков, Хроматографический метод разделения ионов, Сборн. статей, ИЛ, 1949. [3] А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, М.—Л., 1951. [4] M. Barre, C. R., **151**, 871 (1910). [5] F. Zambonini, A. Stolfi, Atti Accad. Lincei, (6), **4**, 424 (1926). [6] J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, **5**, London — New-York — Toronto, 1946. [7] G. Wyrouboff, A. Verneuil, Ann. Chim. Phys., (8), **9**, 290 (1906). [8] W. Muthmann, H. Rölig, Ber., 31/2, 1718 (1898). [9] F. Sommer, K. Weise, Zs. anorg. allg. Chem., **94**, 58 (1916). [10] Gmelins Handb. d. anorgan. Chemie, Syst. Nr. 23, Berlin, 1936. [11] A. E. Hill, N. S. Janick, J. Am. Chem. Soc., **57**, 645 (1935). [12] В. И. Кузнецов, Журн. аналит. хим., **7**, 226 (1952).