

## 209. Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique.

### VIII. Le système $\text{NH}_4[\text{Y-édta}] - \text{NH}_4[\text{Yb-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ à $0^\circ$

par G. Brunisholz et M. Randin

(1<sup>er</sup> VIII 59)

Dans une publication antérieure<sup>1)</sup>, nous avons décrit le diagramme de solubilité du système  $\text{NH}_4[\text{Gd-édta}] - \text{NH}_4[\text{Y-édta}] - \text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$ . Rappelons que deux phases solides apparaissent à cette température dans ce système: les cristaux mixtes  $\text{NH}_4[(\text{Gd}, \text{Y})\text{-édta}]$ ,  $8 \text{H}_2\text{O}$  (phase  $\alpha$ ) riches en gadolinium et  $\text{NH}_4[(\text{Y}, \text{Gd})\text{-édta}]$ ,  $6 \text{H}_2\text{O}$  (phase  $\eta$ ) riches en yttrium. Une importante lacune de miscibilité existe entre ces deux phases solides. A titre de comparaison, nous avons maintenant établi le diagramme de solubilité, à  $0^\circ$ , du système  $\text{NH}_4[\text{Y-édta}] - \text{NH}_4[\text{Yb-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ . Les sels complexes de l'yttrium et de l'ytterbium donnent des hexahydrates isomorphes; par conséquent, une seule phase solide, constituée par une série continue de cristaux mixtes  $\text{NH}_4[(\text{Y}, \text{Yb})\text{-édta}]$ ,  $6 \text{H}_2\text{O}$ , doit apparaître comme corps de fond à la température étudiée.

Ce diagramme de solubilité a été établi selon la technique de travail décrite précédemment<sup>2)</sup>. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous. La fig. 1 donne l'isotherme dans les coordonnées de JÄNECKE, et la fig. 2, le diagramme de répartition dans lequel est indiquée la composition du corps de fond sec en fonction de la composition des sels en solution.

Système  $\text{NH}_4[\text{Y-édta}] - \text{NH}_4[\text{Yb-édta}] - \text{H}_2\text{O}$  à  $0^\circ$

No.	Solution saturée		Corps de fond			Phase solide
			humide		sec	
	at.-g% Yb	cote d'eau <sup>a)</sup>	at.-g% Yb	cote d'eau <sup>a)</sup>	at.-g% Yb	
1	0,0	314,6		—	(0,0)	NH <sub>4</sub> [Y-édta], 6H <sub>2</sub> O
2	8,40	320,6	11,40	22,44	11,57	
3	17,59	328,1	22,86	22,84	23,15	NH <sub>4</sub> [(Y, Yb)-édta], 6H <sub>2</sub> O
4	26,65	336,7	33,29	24,47	33,68	
5	36,04	342,8	43,25	21,23	43,59	
6	46,20	350,8	54,00	18,89	54,30	
7	55,53	357,9	63,34	18,87	63,64	
8	65,44	369,3	72,40	24,82	72,77	
9	76,85	379,2	82,08	27,86	82,41	
10	87,51	385,2	90,92	20,37	91,05	NH <sub>4</sub> [Yb-édta], 6H <sub>2</sub> O
11	100,0	396,7		—	(100,0)	

<sup>a)</sup> moles H<sub>2</sub>O pour 1 at.-g (Y + Yb)

<sup>1)</sup> Helv. **41**, 195 (1958).

<sup>2)</sup> Helv. **41**, 196 (1958).

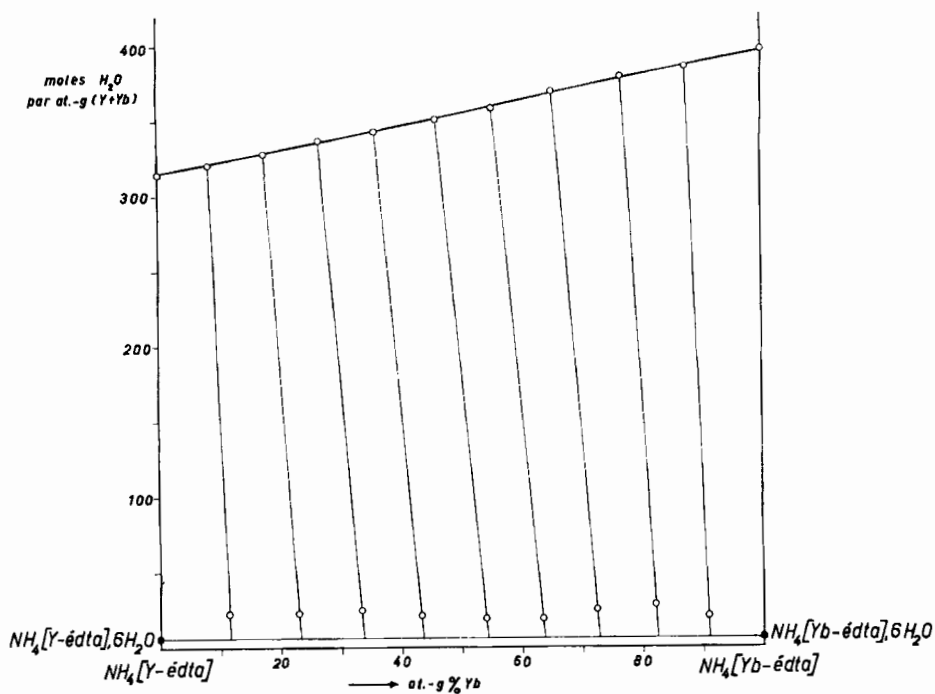


Fig. 1. Système  $NH_4[Y-édta] - NH_4[Yb-édta] - H_2O$ . Diagramme de solubilité à  $0^\circ$

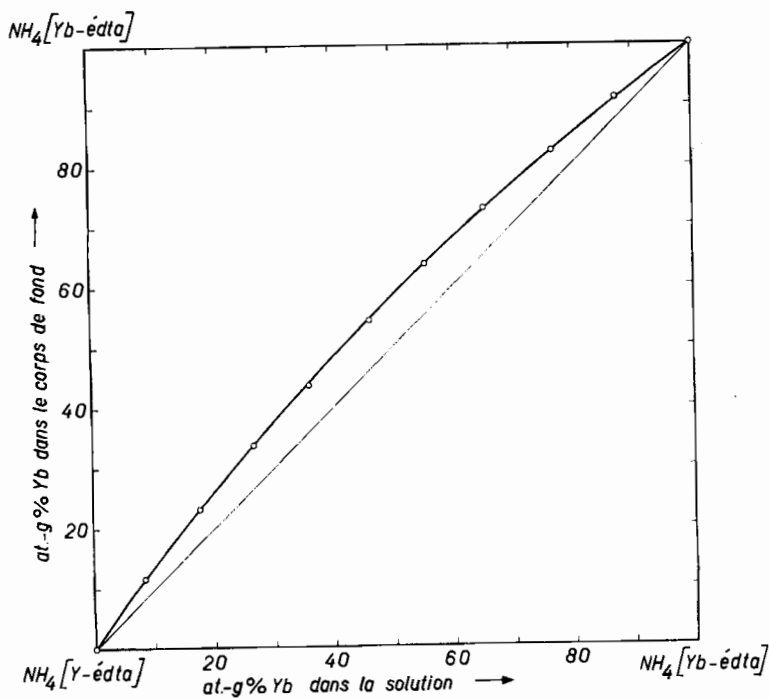


Fig. 2. Système  $NH_4[Y-édta] - NH_4[Yb-édta] - H_2O$ . Diagramme de répartition à  $0^\circ$

*Discussion des résultats.* Les sels  $\text{NH}_4[\text{Gd-édta}]$ ,  $8 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4[\text{Y-édta}]$ ,  $6 \text{ H}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_4[\text{Yb-édta}]$ ,  $6 \text{ H}_2\text{O}$  ont des solubilités assez semblables (en moles de sel pour 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  respectivement : 0,01680, 0,01799 et 0,01421).

La fig. 1 montre que, lors de la séparation d'un mélange d'yttrium et d'ytterbium par cristallisation fractionnée des sels  $\text{NH}_4[\text{R-édta}]$ , l'ytterbium s'accumule dans les corps de fond. Cependant, l'effet de séparation est très faible, comme cela ressort surtout de la fig. 2. Rappelons que la cristallisation fractionnée des sels  $\text{NH}_4[\text{R-édta}]$  conduit au contraire à une séparation très rapide dans le cas d'un mélange de gadolinium et d'yttrium, en raison de l'existence d'une lacune de miscibilité dans le système correspondant.

L'effet de séparation peut être caractérisé par le coefficient de séparation

$$K = \left( \frac{\text{Yb}}{\text{Y}} \right)_{\text{solution}} / \left( \frac{\text{Yb}}{\text{Y}} \right)_{\text{corps de fond}} = \frac{x/(1-x)}{y/(1-y)}$$

Lorsque  $K$  est indépendant de la composition du mélange à séparer, la courbe dans le diagramme de répartition (fig. 2) répond à la fonction<sup>3)</sup>

$$y = x/[x(1-K) + K]$$

et elle est symétrique. Dans notre cas, on constate que la courbe est réellement symétrique; par contre, le coefficient  $K$  n'est pas rigoureusement indépendant de la composition du mélange conduisant à la formation des solutions saturées et des corps de fond correspondants.  $K$  est compris entre 0,69 aux extrémités du diagramme et 0,72 au centre.

Les produits utilisés pour ce travail ont été acquis avec un subside du *Fonds National Suisse de la recherche scientifique*.

#### SUMMARY

The solubility diagram of the system  $\text{NH}_4[\text{Y-EDTA}]-\text{NH}_4[\text{Yb-EDTA}]-\text{H}_2\text{O}$  (EDTA = ethylenediamine-tetraacetate) has been established at  $0^\circ$ . A single solid phase, which consists of mixed crystals  $\text{NH}_4[(\text{Y}, \text{Yb})\text{-EDTA}]$ ,  $6 \text{ H}_2\text{O}$  with complete miscibility between Y and Yb, appears at this temperature. The system belongs to the type I of the classification of ROOZEBOM.

The distribution curve is symmetrical, but the separation factor is not absolutely constant as expected for the ideal case.

Laboratoire de chimie minérale  
et analytique de l'Université, Lausanne

<sup>3)</sup> A. E. HILL, G. S. DURHAM & J. E. RICCI, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2723 (1940).