

Un tel fractionnement préalable peut être très utile lorsqu'il s'agit d'isoler, par chromatographie sur échangeurs d'ions, certains éléments mineurs contenus dans un mélange complexe.

Il est probable que des procédés en cycle analogues à ceux que nous avons décrits sont possibles avec d'autres sels que les complexes $\text{NH}_4[\text{R}'\text{-édta}]$, à condition qu'on rencontre des lacunes de miscibilité dans les systèmes correspondants. Ces cas sont assez nombreux⁸⁾. Nous espérons pouvoir revenir à cette question.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la recherche scientifique* pour l'octroi d'un subside.

SUMMARY

A cyclic process for the fractionation of the yttrium earths is described. The existence of a miscibility gap between the salts $\text{NH}_4[\text{R}'\text{-EDTA}]$, $8 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4[\text{R}''\text{-EDTA}]$, $6 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{R}' =$ elements of the cerium group plus Gd and Tb; $\text{R}'' =$ elements Dy to Lu, including Y; EDTA = ethylenediamine-tetraacetate) provides an excellent separation. The method is suitable for collecting in a small fraction and with a high yield the traces of the heavy lanthanides present in a mixture containing about 80% (Sm + Gd).

Laboratoire de Chimie minérale
et analytique de l'Université de Lausanne

⁸⁾ On rencontre des lacunes de miscibilité même dans les systèmes des nitrates; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. ex. ne possèdent, à 20°, pas le même réseau cristallin (J. P. QUINCHE, travail de doctorat en cours).

211. Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique. X. Le système $\text{Na}[\text{La-édta}] - \text{Na}[\text{Pr-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ à 0°, 25° et 50°

par G. Brunisholz et E. Vescovi

(1^{er} VIII 59)

Dans une communication antérieure¹⁾, nous avons décrit quelques propriétés des sels $\text{Na}[\text{La-édta}]$ et $\text{Na}[\text{Pr-édta}]$ (édta = éthylènediamine-tétraacétate). Rappelons que le sel complexe $\text{Na}[\text{La-édta}]$ peut cristalliser avec 9, 8, 6 et 3 molécules d'eau, tandis que le composé du praséodyme n'a été obtenu, entre 0° et 50°, qu'à l'état d'octahydrate. L'étude du système $\text{Na}[\text{La-édta}] - \text{Na}[\text{Pr-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ paraissait intéressante; suivant la température, on doit en effet rencontrer des lacunes de miscibilité ou une série continue de cristaux mixtes dans les phases solides.

Technique de travail. On a préparé les sels complexes par adjonction de $\text{Na}_4\text{-édta}$ à des solutions de RCl_3 ($\text{R} =$ terre rare) et recristallisation dans l'eau des sels obtenus; les terres rares utilisées avaient une pureté d'environ 99%. Pour les essais de solubilité, nous avons utilisé la technique habituelle²⁾. Pour l'analyse, les prises de solution saturée (ou de corps de fond humide) sont introduites dans un ballon jaugé et diluées à volume connu. Des prises aliquotes sont éva-

¹⁾ G. BRUNISHOLZ, E. VESCOVI & M. LORÉAN, *Helv.* **38**, 1186 (1955).

²⁾ Voir *Helv.* **41**, 189 (1958).

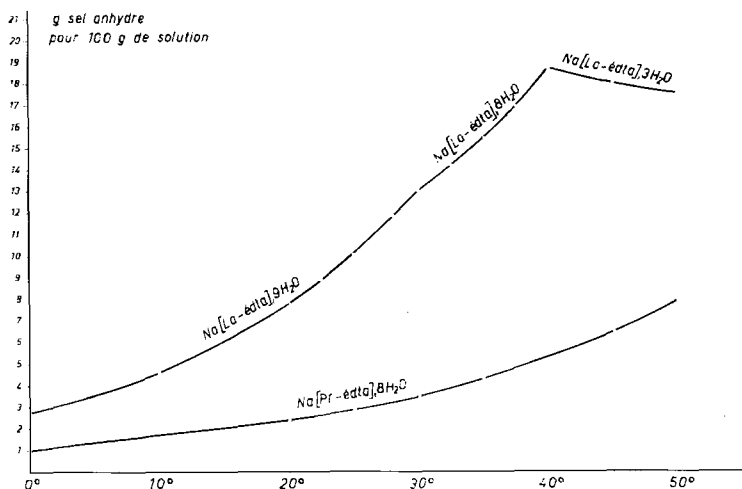


Fig. 1. Polythermies des systèmes $\text{Na}[\text{La-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}[\text{Pr-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ entre 0° et 50°

Tableau I. Systèmes $\text{Na}[\text{La-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ (a) et $\text{Na}[\text{Pr-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ (b)

Système	No.	°C	g de sel pour 100 g de solution		phases solides
			sel anhydre	sel hydraté	
a	1	0	2,75	3,73	$\text{Na}[\text{La-édta}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
	2	10	4,59	6,25	
	3	20	7,85	10,67	
	4	22,5	8,93	12,14	
	5	25	9,99	13,59	
	6	28	11,88	14,73	
	7	30	13,01	17,69	$\text{Na}[\text{La-édta}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}[\text{La-édta}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	8	32,5	14,16	18,69	$\text{Na}[\text{La-édta}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	9	35	15,47	20,43	
	10	37,5	16,91	22,33	
	11	40	18,70	24,69	$\text{Na}[\text{La-édta}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	12	45	17,95	20,11	
	13	50*)	17,52	19,61	
b	14	0	1,04	1,36	$\text{Na}[\text{Pr-édta}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	15	20	2,34	3,08	
	16	25	2,86	3,77	
	17	30	3,49	4,61	
	18	35	4,30	5,67	
	19	45	6,46	8,51	
	20	50	7,96	10,50	

*) Les valeurs communiquées antérieurement pour cette température sont erronées (Helv. 38, 1189 (1955))

porées au bain-marie, et les résidus, séchés à poids constant à 150°. On obtient ainsi les g de sels $\text{Na}[\text{Pr-édta}]$ anhydre et la quantité d'eau. D'autre part, on détermine les at.-g Pr par un dosage spectrophotométrique³⁾ de $[\text{Pr-édta}]^-$. On calcule $\text{Na}[\text{Pr-édta}]$ anhydre, et trouve par différence $\text{Na}[\text{La-édta}]$ anhydre et les at.-g La. On calcule finalement les at.-g% La et Pr et la cote d'eau.

1) *Polythermes des systèmes $\text{Na}[\text{La-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}[\text{Pr-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ entre 0° et 50°.* Dans le tableau I sont consignés les résultats de 20 essais de solubilité concernant les systèmes binaires; la fig. 1 montre les polythermes. Celle du système $\text{Na}[\text{Pr-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ est constituée par une seule ligne continue: un seul hydrate, $\text{Na}[\text{Pr-édta}], 8\text{H}_2\text{O}$ apparaît comme phase solide stable entre 0° et 50°. La polytherme du système $\text{Na}[\text{La-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ comprend 3 branches correspondant à la saturation en $\text{Na}[\text{La-édta}], 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{La-édta}], 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}[\text{La-édta}], 3\text{H}_2\text{O}$. Le premier point invariant (saturation simultanée en $\text{Na}[\text{La-édta}], 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}[\text{La-édta}], 8\text{H}_2\text{O}$) a été trouvé à 30°, et le second, à une température légèrement supérieure à 40°. La solubilité du trihydrate diminue avec augmentation de la température. Nous n'avons pas trouvé de domaine de saturation stable en $\text{Na}[\text{La-édta}], 6\text{H}_2\text{O}$; cette phase solide se forme néanmoins facilement à l'état métastable lors de la cristallisation dans des solutions fortement sursaturées.

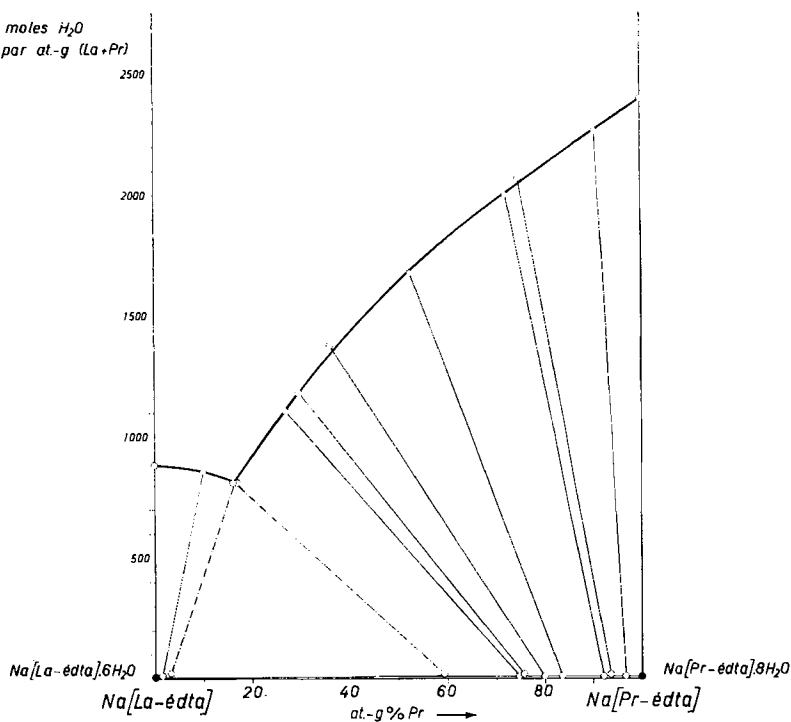


Fig. 2. Isotherme de solubilité de 0°

D'après la polytherme des deux systèmes binaires, on doit rencontrer, dans le système ternaire, des séries continues de cristaux mixtes dans l'intervalle de température de 30° à 40°; en-dessous et au-dessus de cet intervalle, le système $\text{Na}[\text{La-édta}] - \text{Na}[\text{Pr-édta}] - \text{H}_2\text{O}$ doit présenter des lacunes de miscibilité dans les phases solides. Nous avons décidé d'établir les isothermes de 0°, 35° et 50°.

2) *Les isothermes de solubilité de 0°, 35° et 50° du système $\text{Na}[\text{La-édta}] - \text{Na}[\text{Pr-édta}] - \text{H}_2\text{O}$.* Dans le tableau II, nous indiquons les résultats de nos déterminations de solubilité; les fig. 2,

³⁾ Par rapport aux bandes d'absorption de PrCl_3 , celles de $\text{Na}[\text{Pr-édta}]$ sont légèrement déplacées vers de plus grandes longueurs d'onde. Pour l'analyse, nous avons utilisé le maximum de la bande 446 $\mu\mu$ avec $\epsilon = 9,86$.

Tableau II. Système $\text{Na}[\text{La-édta}] - \text{Na}[\text{Pr-édta}] - \text{H}_2\text{O}$

Iso-therme	No.	Solution saturée		Corps de fond			Phase solide
		at.-g% Pr	cote d'eau ^{a)}	at.-g% Pr	cote d'eau ^{a)}	sec at.-g% Pr	
0°	1	0	884,0	—	—	(0)	$\text{Na}[\text{La-édta}], 9\text{H}_2\text{O}$
	2	10,0	856,8	1,4	12,8	1,3	$\text{Na}[(\text{La}, \text{Pr})\text{-édta}], 6\text{H}_2\text{O}$
	3 ^{b)}	17,0	811,5	3,1	24,7	2,8	
	1 ^{c)}	16,6	811,7	—	—	—	$\text{Na}[(\text{La}, \text{Pr})\text{-édta}], 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}[(\text{Pr}, \text{La})\text{-édta}], 8\text{H}_2\text{O}$
	4 ^{b)}	16,2	811,9	59,2	18,3	59,7	$\text{Na}[(\text{Pr}, \text{La})\text{-édta}], 8\text{H}_2\text{O}$
	5	26,9	1107	74,7	9,5	74,7	
	6	29,7	1182	75,6	17,8	75,9	
	7 ^{b)}	36,1	1377	79,8	9,2	79,8	
	8	52,6	1677	86,0	10,1	86,0	
	9	72,4	1997	92,1	9,5	92,1	
	10	74,9	2069	93,6	17,8	93,7	
	11	90,6	2262	96,6	8,7	96,6	
12	100,0	2396	—	—	(100)	$\text{Na}[\text{Pr-édta}], 8\text{H}_2\text{O}$	
35°	13	0	136,5	—	—	(0)	
	14	3,7	151,4	13,7	12,0	14,0	$\text{Na}[(\text{La}, \text{Pr})\text{-édta}], 8\text{H}_2\text{O}$
	15	7,3	157,2	23,7	20,2	25,4	
	16	12,7	185,1	38,7	19,1	40,4	
	17	25,2	249,6	60,8	10,0	61,0	
	18	47,2	348,4	79,6	14,6	80,2	
	19	59,1	407,0	84,9	15,4	85,4	
	20	71,0	456,4	90,4	9,3	90,5	
	21	84,8	500,3	95,8	14,9	96,0	
	22	87,5	514,7	96,9	8,5	96,9	
	23	100,0	559,1	—	—	(100)	$\text{Na}[\text{Pr-édta}], 8\text{H}_2\text{O}$
50°	24	0	117,6	—	—	(0)	$\text{Na}[\text{La-édta}], 3\text{H}_2\text{O}$
	25	5,6	115,4	3,7	5,1	3,6	$\text{Na}[(\text{La}, \text{Pr})\text{-édta}], 3\text{H}_2\text{O}$
	26	11,9	102,7	33,0	8,1	33,0	$\text{Na}[(\text{Pr}, \text{La})\text{-édta}], 8\text{H}_2\text{O}$ (métastable)
	27	13,7	100,1	36,3	9,8	36,7	
	28	14,4	106,5	38,0	6,4	37,7	$\text{Na}[(\text{La}, \text{Pr})\text{-édta}], 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}[(\text{Pr}, \text{La})\text{-édta}], 8\text{H}_2\text{O}$
	29	17,1	112,5	—	—	—	
	30	23,3	129,1	57,3	8,8	57,5	$\text{Na}[(\text{Pr}, \text{La})\text{-édta}], 8\text{H}_2\text{O}$
	31	27,8	139,0	64,6	10,2	65,2	
	32	31,8	150,6	66,9	9,6	67,2	
	33	38,2	164,1	73,6	10,8	74,2	
	34	48,6	185,7	78,7	11,1	79,2	
	35	63,4	216,1	86,1	11,6	86,5	
	36	86,6	264,0	95,7	10,8	95,8	
	37	100,0	289,9	—	—	(100)	

a) Moles H_2O pour 1 at.-g (La + Pr).

b) Moyenne de plusieurs essais de solubilité.

c) Valeur interpolée (intersection des 2 branches de saturation).

4 et 6 montrent les isothermes de solubilité dans les coordonnées de JÄNECKE, et les fig. 3, 5 et 7, les diagrammes de répartition.

a) *Isotherme de 0°*. Dans le système binaire $\text{Na}[\text{La-édta}] - \text{H}_2\text{O}$, le sel $\text{Na}[\text{La-édta}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ apparaît comme phase solide stable à 0°, et une branche de l'isotherme devrait correspondre à

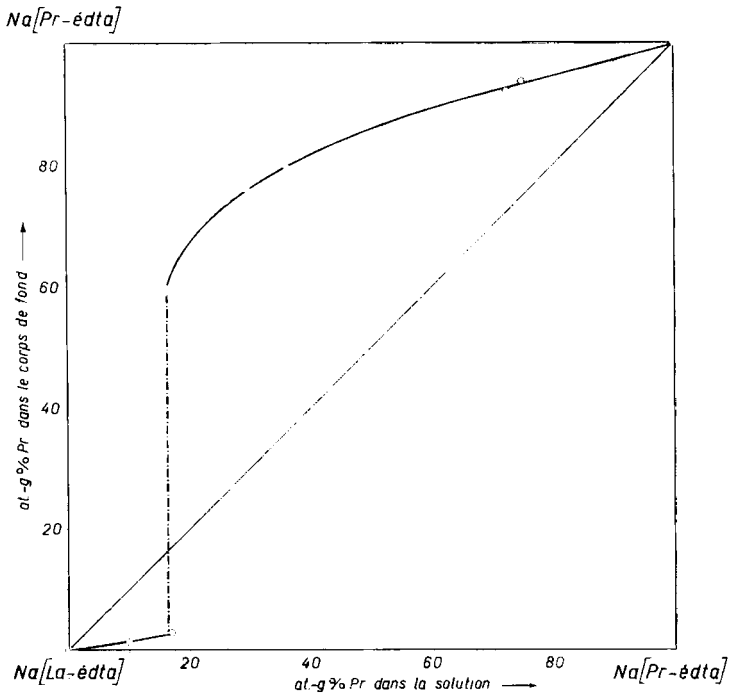


Fig. 3. Diagramme de répartition à 0°

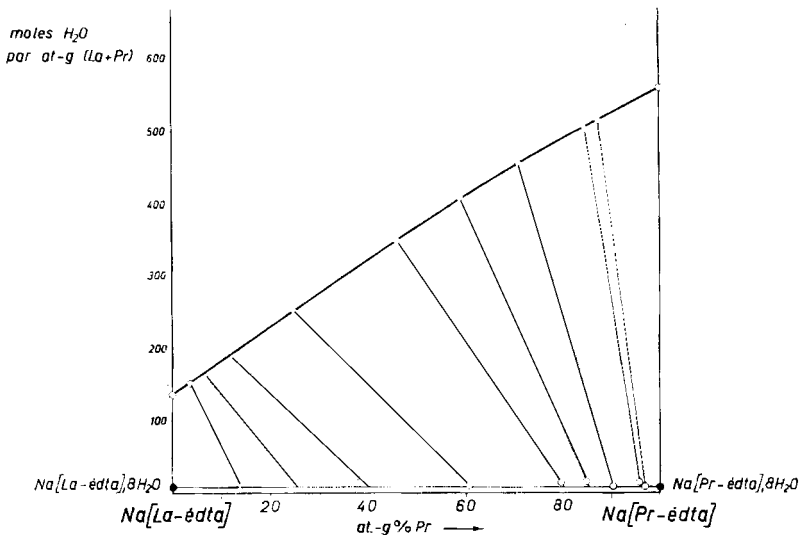


Fig. 4. Isotherme de solubilité de 35°

la saturation en cette phase dans le système ternaire. Elle doit cependant être très courte et nous n'avons pas pu la déterminer; la présence du praséodyme favorise apparemment la formation des hexahydrates $\text{Na}[(\text{La},\text{Pr})\text{-édta}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le diagramme de solubilité à 0° du système ternaire (fig. 2) n'a donc que deux branches: l'une représente les solutions saturées en hexahydrate, et l'autre, les solutions saturées en octahydrate $\text{Na}[(\text{Pr},\text{La})\text{-édta}]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Une importante lacune de

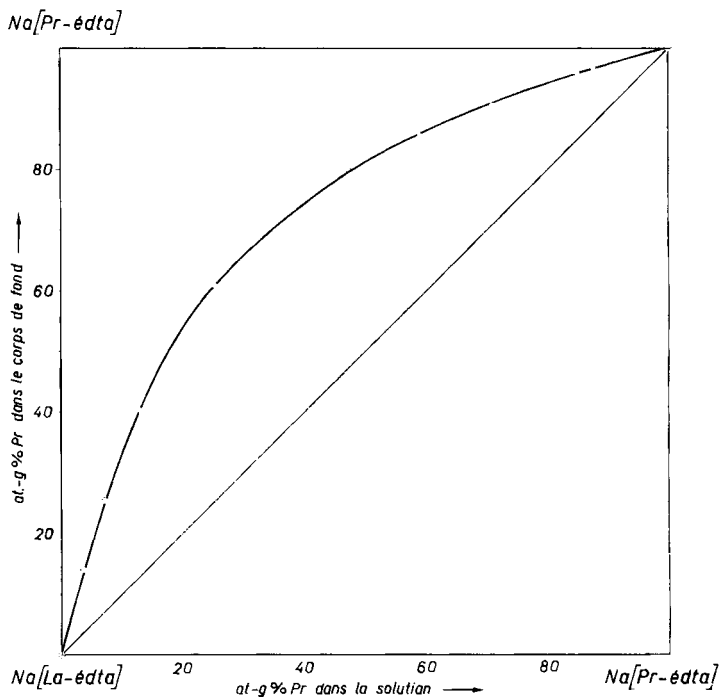


Fig. 5. Diagramme de répartition à 35°

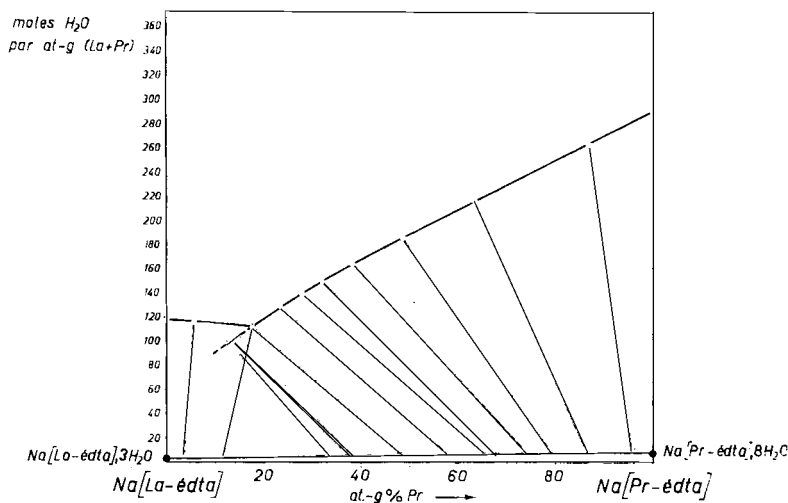


Fig. 6. Isotherme de solubilité de 50°

miscibilité existe entre les deux phases solides (voir le diagramme de répartition, fig. 3). Le point représentant la solution saturée simultanément en deux phases étant un point de fin de cristallisation, le système appartient, à la température de 0° , au type IV selon la classification de Roozeboom.

b) *Isotherme de 35°* . A cette température, les phases solides $\text{Na}[\text{La-édta}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}[\text{Pr-édta}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sont stables dans les systèmes binaires. Les deux sels sont isomorphes; il fallait s'attendre à l'apparition, dans le système ternaire, d'une seule phase solide constituée par une série continue de cristaux mixtes $\text{Na}[(\text{La},\text{Pr})\text{-édta}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Comme il ressort des fig. 4 et 5, le système appartient, à 35° , au type I selon la classification de Roozeboom (toutes les solutions sont à saturation congruente).

c) *Isotherme de 50°* . Comme prévu, il apparaît à nouveau une lacune de miscibilité entre les phases solides $\text{Na}[(\text{La},\text{Pr})\text{-édta}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}[(\text{Pr},\text{La})\text{-édta}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Cette dernière phase peut donner des solutions à saturation métastable (partie pointillée de la branche de saturation dans les fig. 6 et 7). La solution simultanément saturée en 2 phases représente un point de fin de cristallisation. A 50° le système appartient donc également au type IV selon la classification de Roozeboom.

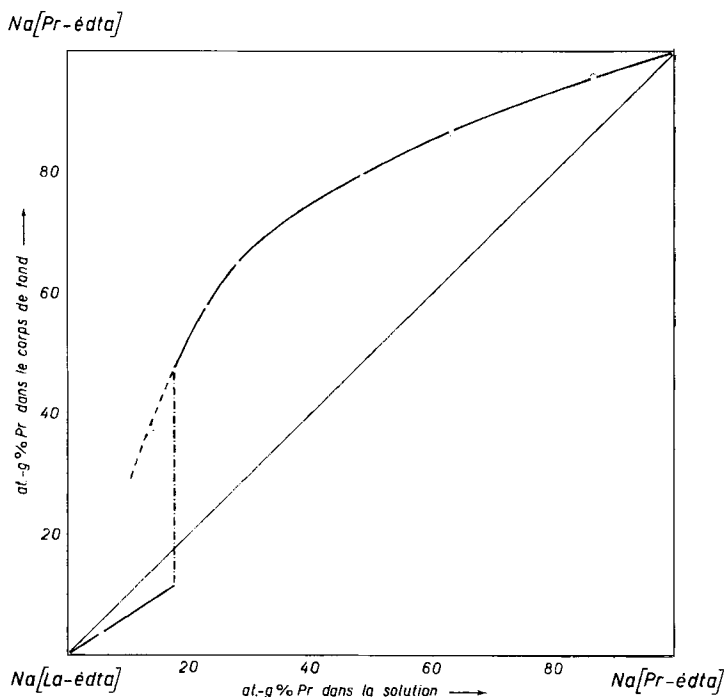


Fig. 7. Diagramme de répartition à 50°

Discussion. — Les points invariants des isothermes de 0° et 50° ont une composition saline très voisine, de sorte qu'il n'est pas possible d'envisager un procédé en cycle pour le fractionnement des terres cériques qui permettrait par exemple d'obtenir à 50° des cristaux mixtes pauvres en lanthane et, par refroidissement de la solution-mère, une phase solide riche en lanthane.

Les diagrammes de répartition montrent que la cristallisation doit conduire à 0° à un fractionnement plus rapide qu'aux températures de 35° et de 50° . La solution simultanément saturée en deux phases solides, qu'on obtient finalement à 0° , peut

être fractionnée à son tour par évaporation et cristallisation à 35°; les deux fractions ainsi obtenues peuvent être réintroduites dans les séries de fractionnement.

Des essais de séparation des terres cériques par cristallisation fractionnée des sels Na[R-édta] montrent cependant que l'yttrium contenu dans ces mélanges s'accumule dans les eaux-mères avec le lanthane, ce qui provoque des complications⁴). Le procédé de fractionnement par cristallisation des sels Na[R-édta] est moins favorable que le procédé en cycle utilisant les composés NH₄[R-édta]⁵).

Relevons que dans les 4 systèmes étudiés jusqu'ici comprenant des complexes [R-édta]⁻ et qui présentent des lacunes de miscibilité dans les phases solides (NH₄[La-édta]-NH₄[Sm-édta]-H₂O à 0°⁶), NH₄(Gd-édta)-NH₄[Y-édta]-H₂O à 0°⁷), NH₄[La-édta]-NH₄[Pr-édta]-H₂O à 0° et à 50°), l'élément ayant le plus grand rayon ionique est plus fortement incorporé dans le composé complexe de l'autre élément (La dans NH₄[Sm-édta], 8H₂O, Gd dans NH₄[Y-édta], 6H₂O et La dans Na[Pr-édta], 8H₂O).

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

SUMMARY

The solubility diagrams of the system Na[La-EDTA]-Na[Pr-EDTA]-H₂O (EDTA = ethylenediamine-tetraacetate) have been established at 0°, 35° and 50°. A miscibility gap occurs at 0° between the solid phases Na[(La, Pr)-EDTA], 6H₂O and Na[(Pr, La)-EDTA], 8H₂O, and also at 50° between the latter and Na[(La, Pr)-EDTA], 3H₂O. At 35° however, a continuous series of mixed crystals Na[(La, Pr)-EDTA], 8H₂O appears as the solid phase in this system.

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

⁴) Thèse E. VESCOVI, Lausanne 1958.

⁵) G. BRUNISHOLZ & R. CAHEN, *Helv.* **41**, 460 (1958).

⁶) G. BRUNISHOLZ & R. CAHEN, *Helv.* **41**, 188 (1958).

⁷) G. BRUNISHOLZ & M. RANDIN, *Helv.* **41**, 195 (1958).

212. Über eine neue Synthese von Citral und verwandten Verbindungen¹⁾

von G. Saucy, R. Marbet, H. Lindlar und O. Isler

(31. VII. 59)

Im Verlaufe unserer Untersuchungen²⁾ über die Pseudojononsynthese nach KIMEL & SAX³⁾ haben wir eine neue Methode zur Synthese α,β -ungesättigter Aldehyde aus dem Acetaten tertiärer Äthinylcarbinole aufgefunden. Die Methode basiert auf der Umlagerung der Acetate I mit Essigsäure in der Wärme in Gegenwart von

¹⁾ Vorgetragen am 14. September 1958 in Glarus an der Sommersammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft; vgl. *Chimia* **12**, 326 (1958); *Angew. Chem.* **71**, 81 (1959).

²⁾ G. SAUCY, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN, W. GUEX, G. RYSER & O. ISLER, *Helv.* **41**, 160 (1958).

³⁾ W. KIMEL & N. W. SAX, *Amer. Pat.* 2661 368 (1953).