

Rücktitration von Si^{IV} -Verbindungen nach Zusatz von alkalischem Brenzcatechin
 A: $3,7 \cdot 10^{-4} \text{M}$ SiO_2 als Na_2SiO_3 , $x\text{SiO}_2$; B: $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

SUMMARY

A volumetric determination of silicon is described.

Institut für anorganische Chemie,
 Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. M. KOLTHOFF & E. B. SANDELL, «Textbook of Quantitative Inorganic Analysis», The Macmillan Company, New York 1947, p. 560f.

4. Sur la séparation des terres rares

XI. Systèmes de solubilité binaires et ternaires comprenant des nitrates des terres cériques [1]¹⁾

par G. Brunisholz, J. P. Quinche et Abdel Magid Kalo

(16 X 63)

1. Introduction. – Les nitrates des terres cériques (du lanthane au samarium) cristallisent ordinairement avec six molécules d'eau; en milieu nitrique, on obtient les pentahydrates [2] ou les tétrahydrates [3]. FRIEND [4] a déterminé les polythermes, entre 0° et la température de fusion des hexahydrates, des systèmes binaires $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. D'après cet auteur, ces sels existeraient sous deux formes cristallines, α et β ; les points de transition seraient de 43° pour le sel de lanthane et de 22° pour celui de néodyme.

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 27.

Selon QUILL & ROBEY [5], la solubilité des nitrates de La, Ce, Pr, Nd et Sm augmente, tant à 25° qu'à 50°, du lanthane au cérium et diminue ensuite du praséodyme au samarium; cependant, des doutes ont été émis au sujet de ces résultats [2].

IVERONOVA [6] a déterminé les constantes cristallographiques de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et d'un sel $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x =$ probablement 6); le sel $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, qui est monoclinique, a été étudié par RICHARDSON [7]. Les paramètres des sels de La et Ce, qui sont pratiquement identiques, diffèrent considérablement de ceux des sels de Pr et Sm; les valeurs pour ces deux derniers sont semblables.

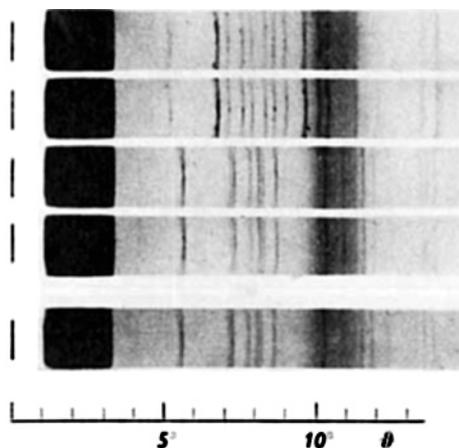


Fig. 1. Diagrammes de diffraction X (40 kV, 20 mA, anode Cu, caméra GUINIER-NONIUS) des sels $R(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (de haut en bas: R = La, Ce, Pr, Nd, Sm)

Les diagrammes de diffraction de rayons X (fig. 1) montrent que $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ne sont pas isotypes avec les nitrates hexahydratés de Pr, Nd et Sm. Nous en avons conclu qu'une lacune de miscibilité doit apparaître dans les phases solides des systèmes comprenant les deux types de nitrates.

2. Technique de travail. – 2.1. *Essais de solubilité.* Pour l'établissement de diagrammes de solubilité comportant des cristaux mixtes dans les phases solides, il faut utiliser une technique de saturation donnant des cristaux mixtes homogènes. Les procédés habituels conduisent à la formation de cristaux mixtes non homogènes, la composition de la solution changeant au fur et à mesure de la cristallisation; la solution saturée n'est finalement en équilibre qu'avec la couche externe des cristaux formés.

On peut obtenir des cristaux mixtes homogènes en ne laissant cristalliser qu'une très faible proportion du mélange dissous; cette méthode présente des inconvénients en raison du grand volume de solution nécessaire pour chaque essai de solubilité. Une autre technique, décrite par FLATT [8], consiste à faire circuler une solution mère entre un récipient de saturation contenant des cristaux mixtes non homogènes, broyés, qui doivent être approximativement en équilibre avec la solution, et un récipient de cristallisation maintenu à une température légèrement inférieure à celle du premier. Les cristaux se forment ainsi à partir d'une solution très faiblement sursaturée qui ne change pratiquement pas de composition durant toute la cristallisation. Cette méthode n'est pas applicable si les substances donnent facilement des sursaturations.

Il est également possible d'obtenir l'équilibre de saturation véritable par pulvérisation continue des cristaux; les fragments des cristaux mixtes non homogènes peuvent alors se mettre en équilibre avec la solution par recristallisation. Dans ce but, RICCI [9] introduit des billes de verre dans les tubes de saturation, mais ce moyen est peu efficace.

Nous avons obtenu de bons résultats en plaçant un petit pilon dans les tubes de charges (fig. 2). Ces derniers sont placés dans des tubes de protection adéquats, fermés par des bouchons de caoutchouc, et sont fixés au tambour rotatif du thermostat [10] avec une inclinaison convenable. A chaque tour, le pilon effectue un mouvement de va-et-vient, butant contre les extrémités du tube de charge et pulvérisant quelques cristaux. La vitesse de rotation du tambour étant de 25 t/min, il se produit environ 500 000 chocs par semaine. On s'arrange à n'avoir que 2 à 4 g de corps de fond pour 20 à 25 ml de solution saturée. Si les cristaux sont friables, et les solutions, peu visqueuses, l'équilibre s'établit en 3 à 5 semaines; le cas échéant, on laisse les charges plus longtemps au thermostat.

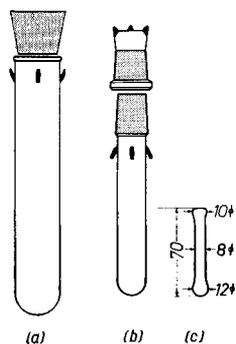


Fig. 2. a) Tube de protection; b) tube de charge; c) pilon en forme d'haltère

2.2. *Méthodes d'analyse.* Dans des prises de solutions saturées et de corps de fond humides, on détermine la somme des terres rares par titrage complexométrique [11] en présence de xylène-orange comme indicateur²⁾ et d'une faible quantité d'urotropine comme tampon; en présence de Ce, il faut ajouter env. 10 mg d'acide ascorbique avant l'adjonction d'urotropine, afin d'éviter l'oxydation en Ce^{IV} qui gênerait le titrage [11].

Le rapport entre les terres rares est déterminé par analyse chromatographique de déplacement [12] sur une résine cationique chargée de morine [13].

L'eau est déterminée par différence.

L'identification des phases solides est effectuée par diffraction des rayons X (méthode DEBYE-SCHERRER). La composition des corps de fond secs est obtenue par la méthode des restes [14], de préférence algébriquement.

2.3. *Produits de départ.* Les nitrates des terres rares utilisés pour nos essais ont été préparés à partir des oxydes d'une pureté d'au moins 99,7%, obtenus dans nos laboratoires par chromatographie sur échangeurs d'ions³⁾.

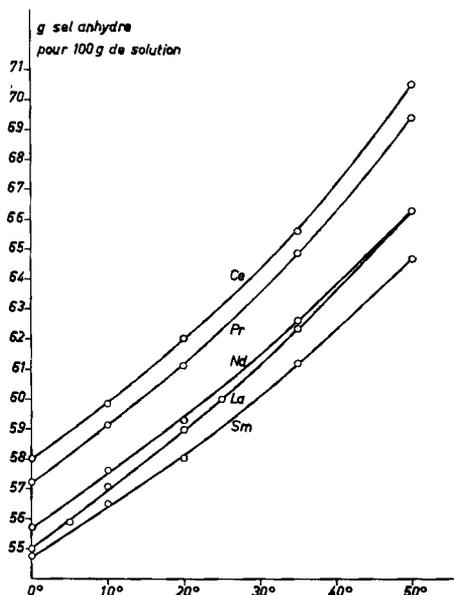
3. Résultats des déterminations de solubilité. – 3.1. *Polythermes des systèmes binaires $R(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm).* Nos résultats (tabl. I et fig. 3) sont en contradiction avec ceux de FRIEND [4]: la polytherme de chaque système binaire est constituée d'une seule branche ne présentant pas de discontinuité. Même lorsqu'on opère dans les conditions indiquées par cet auteur (amorçage de la cristallisation par $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), on ne trouve pas deux phases solides différentes, pour un même système, entre 0° et 50°. Nos essais ont par contre confirmé l'anomalie de solubilité trouvée par QUILL & ROBEY [5]: à toutes les températures étudiées, le sel $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ possède la solubilité la plus grande (minimum de cote d'eau) de toutes les terres cériques.

²⁾ Les solutions de xylèneorange étant peu stables, on utilise de préférence une trituration de l'indicateur (100 mg) et de NaCl (100 g).

³⁾ Les détails du procédé utilisé seront publiés ultérieurement.

Tableau I. Polythermes des systèmes binaires $R(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ entre 0° et 50° ; solubilité en g de sel anhydre pour 100 g de solution saturée [15]

$^\circ\text{C}$	La ^{a)}	Ce ^{a)}	Pr ^{b)}	Nd ^{b)}	Sm ^{b)}
0	54,99	58,02	57,46	55,71	54,74
5	55,88	—	—	—	—
10	57,09	59,83	59,29	57,62	56,50
20	58,97	62,02	61,24	59,29	58,04
25	59,98	—	—	—	—
35	62,34	65,62	64,86	62,62	61,20
50	66,29	70,51	69,40	66,29	64,68

Phases solides : a) $R(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, type I; b) $R(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, type II.Fig. 3. Polythermes de solubilité des systèmes $R(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm)

Le tableau II donne les solubilités des nitrates hexahydratés en moles H_2O pour 100 moles $R(\text{NO}_3)_3$ pour les températures de 0° , 20° et 50° . Nous y indiquons également la solubilité de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [16]. Ces deux sels sont isotypes avec ceux de Pr, Nd et Sm. La fig. 4, construite à l'aide des valeurs du tableau II,

Tableau II. Solubilités des sels $R(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en moles H_2O pour 100 moles $R(\text{NO}_3)_3$

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd*	Dy*
0°	1476	1310	1344	1446	1544	1475	1355
20°	1255	1109	1149	1259	1350	1290	1199
50°	917,2	757,2	800,1	932,3	1020	1015	915,3

* Valeurs tirées de la thèse de R. MORET [16].

permet d'estimer, par interpolation, la solubilité des nitrates de Pm, Eu et Tb, que nous n'avons pas déterminée expérimentalement (Tabl. III).

Tableau III. Solubilités des sels $Pm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en moles H_2O pour 100 moles $R(NO_3)_3$; valeurs interpolées

	Pm	Eu	Tb
0°	1525	1525	1420
20°	1325	1330	1250
50°	995	1030	980

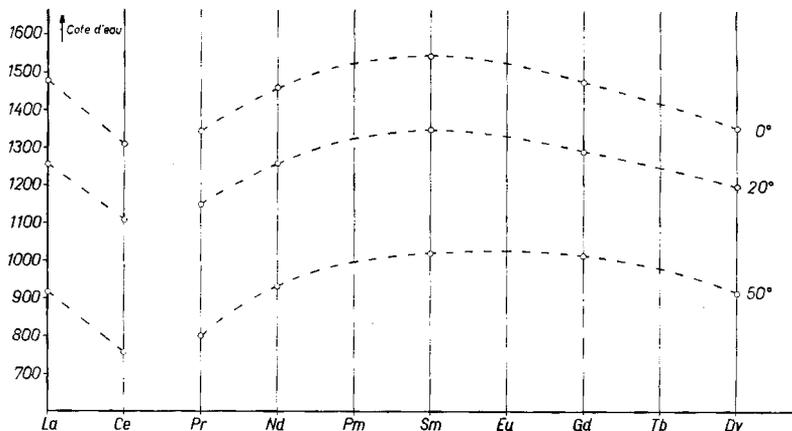


Fig. 4. Solubilité des sels $R(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ à 0°, 20° et 50°

Il ressort de la fig. 4 que $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ sont nettement moins solubles qu'ils ne devraient l'être si la solubilité des nitrates des terres cériques diminuait régulièrement de La à Sm, comme on l'admet ordinairement [6]; cette « anomalie de solubilité » est imputable au fait que les sels de lanthane et de cérium ne sont pas isotypes avec les nitrates hexahydratés des autres terres rares.

3.2. Diagrammes de solubilité des systèmes ternaires comprenant deux nitrates de terres rares. Dans la littérature, on ne trouve aucune publication concernant de tels systèmes.

Nous avons établi les diagrammes de solubilité des systèmes $R'(NO_3)_3 - R''(NO_3)_3 - H_2O$ pour les paires d'éléments suivants: Pr-Nd, Nd-Sm, La-Pr, La-Nd et La-Sm. Les systèmes avec le cérium n'ont pas été étudiés; ils ne présentent en effet pas d'intérêt immédiat, car cet élément peut facilement être éliminé par des procédés d'oxydation et ne se trouve qu'en très faible pourcentage dans les mélanges des terres cériques qu'on fractionne par cristallisation.

Les résultats de nos essais de solubilité sont représentés, pour chaque système, par une « isotherme de solubilité » dans les coordonnées de JAENECKE et par un « diagramme de répartition ».

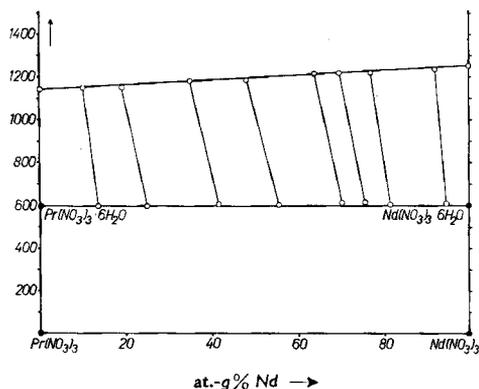
En nous basant sur ces diagrammes de solubilité, nous avons pu établir un procédé en cycle permettant de fractionner efficacement les terres cériques par cristallisation de leurs nitrates [15]; il sera publié ultérieurement.

Tableau IV. *Système Pr(NO₃)₃-Nd(NO₃)₃-H₂O [17] à 20°*

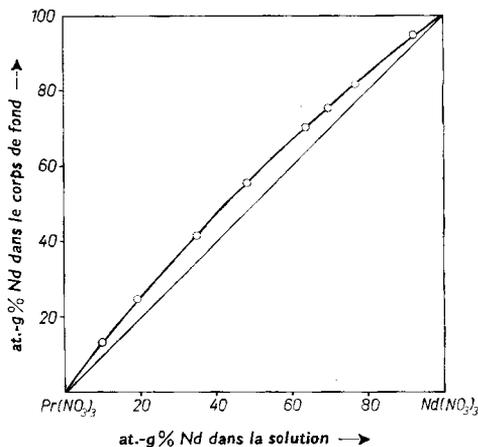
N°	Solution saturée		Corps de fond			Phase solide
	at.-g % Nd	cote d'eau	at.-g % Nd	humide cote d'eau	sec at.-g % Nd	
1	0,0	1149	—	—	0,0	Pr(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
2	9,9	1155	13,5	600,0	13,5	(Pr,Nd)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
3	19,2	1152	24,8	604,2	25,0	(Pr,Nd)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
4	34,9	1184	41,6	610,0	41,7	(Pr,Nd)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
5	48,1	1187	55,7	606,4	55,8	(Pr,Nd)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
6	63,8	1219	70,4	615,2	70,5	(Pr,Nd)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
7	69,7	1221	75,6	615,8	75,7	(Pr,Nd)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
8	76,9	1222	81,7	607,9	81,8	(Pr,Nd)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
9	92,1	1254	94,3	609,8	94,3	(Pr,Nd)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
10	100	1259	—	—	100	Nd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O

Phase solide: série continue de cristaux mixtes (Pr,Nd)(NO₃)₃.6H₂O (hexahydrates type II).

moles H₂O
par 100 at.-g Pr + Nd



a) Isotherme de solubilité;



b) diagramme de répartition

Fig. 5. *Système Pr(NO₃)₃-Nd(NO₃)₃-H₂O à 20°*
a) Isotherme de solubilité; b) diagramme de répartition

Tableau V. *Système Nd(NO₃)₃-Sm(NO₃)₃-H₂O [15] à 20°*

N°	Solution saturée		Corps de fond			Phase solide
	at.-g % Sm	cote d'eau	at.-g % Sm	humide cote d'eau	sec at.-g % Sm	
1	0,0	1259	—	—	0,0	Nd(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
2	10,0	1254	10,8	611,2	10,8	(Nd, Sm)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
3	19,4	1271	20,7	618,2	20,8	(Nd, Sm)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
4	47,3	1298	50,1	617,2	50,2	(Nd, Sm)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
5	76,6	1326	78,3	624,5	78,4	(Nd, Sm)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
6	88,5	1334	90,4	607,1	90,4	(Nd, Sm)(NO ₃) ₃ .6H ₂ O
7	100	1350	—	—	100	Sm(NO ₃) ₃ .6H ₂ O

Phase solide: série continue de cristaux mixtes (Nd, Sm)(NO₃)₃.6H₂O (hexahydrates type II).

3.2.1. *Les systèmes $Pr(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3-H_2O$ et $Nd(NO_3)_3-Sm(NO_3)_3-H_2O$.* Nous avons déterminé les diagrammes de solubilité à 20° de ces deux systèmes (Tabl. IV et V, fig. 5 et 6). Dans les deux cas, la courbe de solubilité est pratiquement confondue avec la droite reliant les points figuratifs des solutions saturées des sels

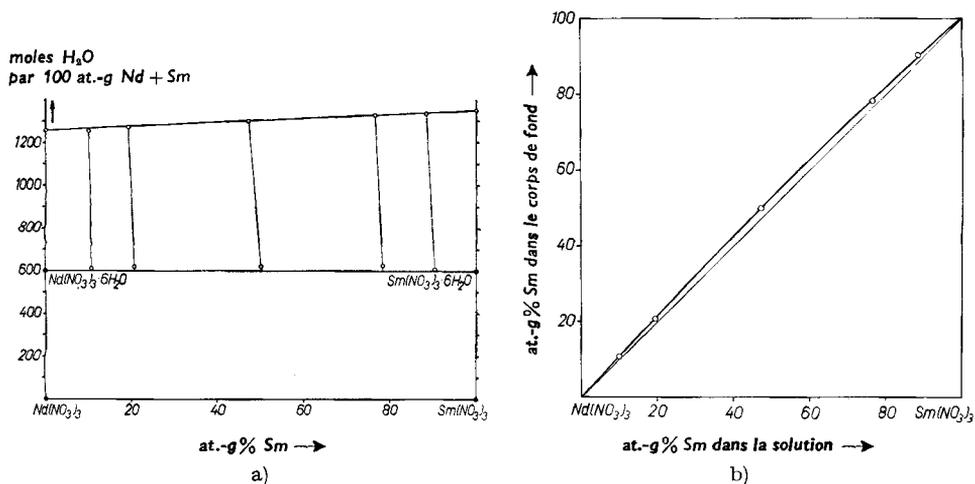


Fig. 6. *Système $Nd(NO_3)_3-Sm(NO_3)_3-H_2O$ à 20°*
a) Isotherme de solubilité; b) diagramme de répartition

Tableau VI. *Système $La(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3-H_2O$ [17] à 20°*

N°	Solution saturée		Corps de fond			Phases solides
	at.-g % Pr	cote d'eau	humide		sec	
	at.-g % Pr	cote d'eau	at.-g % Pr	cote d'eau	at.-g % Pr	
1	0,0	1255	—	—	0,0	$La(NO_3)_3,6H_2O$
2	8,9	1221	2,7	602,0	2,7	I
3	24,0	1200	8,2	603,2	8,1	I
4	38,7	1159	15,2	600,3	15,2	I
5	61,3	1105	32,4	601,8	32,4	I
6	70,9	1073	43,0	604,7	42,8	I
7	73,1	1064	69,3	603,3	69,3	I + II
8	74,2	1050	91,3	607,5	91,5	II
9	80,3	1087	93,8	603,9	93,8	II
10	90,7	1116	97,2	601,3	97,3	II
11	100	1149	—	—	100	$Sm(NO_3)_3,6H_2O$

Limites d'incorporation (équilibre stable) à 20°:

Phase solide I (La,Pr)(NO_3)₃,6H₂O: 45,0 at.-g % Pr

Phase solide II (Pr,L a)(NO_3)₃,6H₂O: 9,0 at.-g % La

purs (fig. 5 et 6). Les phases solides forment une série continue de cristaux mixtes (type II), $(Pr,Nd)(NO_3)_3,6H_2O$ et $(Nd,Sm)(NO_3)_3,6H_2O$ respectivement; les diagrammes appartiennent au type I de la classification selon ROOZEBOOM [18]. L'effet de séparation est peu marqué dans les deux cas (fig. 5b et 6b); il est cependant plus

grand pour la paire Pr–Nd que pour Nd–Sm, ce qui est surprenant, la différence des rayons ioniques étant plus forte entre Nd et Sm qu'entre Pr et Nd [19] [20].

3.2.2. Les systèmes $La(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3-H_2O$, $La(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3-H_2O$ et $La(NO_3)_3-Sm(NO_3)_3-H_2O$. Deux phases solides peuvent apparaître dans ces trois

Tableau VII. Système $La(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3-H_2O$ [17] à 0° et 20°

N°	Solution saturée		Corps de fond			Phases solides
	at.-g % Nd	cote d'eau	humide		sec	
	at.-g % Nd	cote d'eau	at.-g % Nd	cote d'eau	at.-g % Nd	
Isotherme de 0°						
1	0,0	1476	—	—	0,0	$La(NO_3)_3,6H_2O$
2	15,5	1434	2,1	603,4	2,1	I
3	35,0	1380	6,5	607,8	6,4	I
4	51,0	1321	20,8	762,0	12,0	I
5a	57,2	1288	20,4	601,0	20,4	I + II
5b	57,3	1301	83,5	607,0	83,8	I + II
6	62,8	1310	89,4	615,2	90,0	II
7	73,0	1343	92,8	621,5	93,3	II
8	83,7	1387	96,3	612,1	96,4	II
9	100	1446	—	—	100	$Nd(NO_3)_3,6H_2O$
Isotherme de 20°						
1	0,0	1255	—	—	0,0	$La(NO_3)_3,6H_2O$
2	10,1	1227	1,4	604,7	1,3	I
3	12,2	1214	2,3	607,1	2,3	I
4	27,8	1203	4,75	612,0	4,4	I
5	44,0	1158	9,2	613,3	8,4	I
6	53,4	1119	16,0	606,2	15,6	I
7	55,4	1110	19,4	609,6	18,8	I
8	57,5	1094	86,6	613,1	87,4	I + II
9	57,9	1099	87,5	607,2	87,8	II
10	61,0	1112	89,0	601,3	89,0	II
11	70,3	1162	91,5	613,2	91,9	II
12	89,2	1221	97,2	624,6	97,4	II
13	100	1259	—	—	100	$Nd(NO_3)_3,6H_2O$

Limites d'incorporation (équilibre stable):

Phase solide I: $(La,Nd)(NO_3)_3,6H_2O$: 12,2 at.-g % Nd à 0°; 12,7 at.-g % Nd à 20°.

Phase solide II: $(Nd,La)(NO_3)_3,6H_2O$: 14,7 at.-g % La à 0°; 20,0 at.-g % La à 20°.

systèmes, entre 0° et 50°, en équilibre stable avec les solutions saturées correspondantes. La première (= «phase solide I») est constituée de cristaux mixtes à miscibilité restreinte $(La,R'')(NO_3)_3,6H_2O$ ($R'' = Pr, Nd, Sm$) et la seconde de cristaux mixtes $(R'',La)(NO_3)_3,6H_2O$. Une lacune de miscibilité existe entre les phases solides I et II.

Nous avons établi les diagrammes de solubilité des trois systèmes à la température de 20° (tabl. VI, VII et VIII; fig. 7, 9 et 10); le 2° a aussi été étudié à 0° (tabl. VII, fig. 8) et le 3ème à 50° (tabl. VIII, fig. 11). Pour le système $La(NO_3)_3-Sm(NO_3)_3-H_2O$, nous avons, de plus, établi la polytherme entre 0° et 50°

Tableau VIII. Système $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-Sm}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ [15], isothermes de 20° et 50°

N°	Solution saturée		Corps de fond				Phases solides
	at.-g % Sm	cote d'eau	humide		sec		
			at.-g % Sm	cote d'eau	at.-g % Sm	cote d'eau	
Isotherme de 20°							
1	0,0	1255	—	—	0,0	—	$\text{La}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$
2	11,7	1243	0,9	611,0	0,7	—	I
3	22,5	1217	1,9	614,6	1,4	—	I
4	33,3	1189	2,7	610,0	2,2	—	I
5	43,8	1157	3,7	611,1	2,9	—	I
6	48,2	1141	66,4	609,8	66,6	—	I + II
7	51,8	1153	86,7	616,2	87,7	—	II
8	61,6	1197	90,6	627,4	92,0	—	II
9	77,8	1268	95,5	626,3	96,2	—	II
10	100	1350	—	—	100	—	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$
Isotherme de 50°							
1	0,0	917,2	—	—	0,0	—	$\text{La}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$
2	16,5	865,3	7,4	647,7	5,4	—	I
3	32,4	810,8	11,9	606,3	11,2	—	I
4	40,7	781,9	36,1	621,4	35,5	—	I + II
5	45,3	800,6	74,9	639,5	82,2	—	II
6	45,6	786,6	75,0	631,9	81,1	—	II
7	52,1	819,9	—	—	—	—	II
8	63,9	891,2	84,9	647,5	89,0	—	II
9	74,4	921,0	91,0	643,2	93,6	—	II
10	100	1020	—	—	100	—	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3,6\text{H}_2\text{O}$

Limites d'incorporation: voir tabl. IX

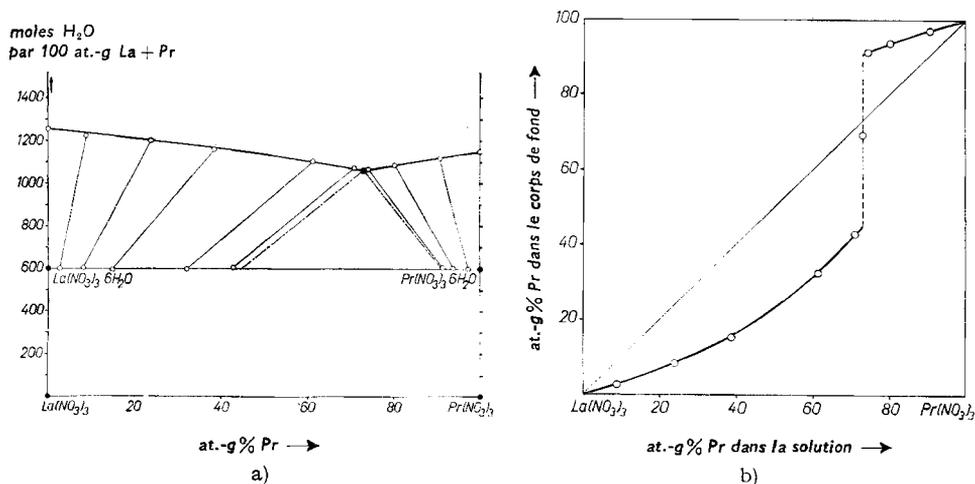
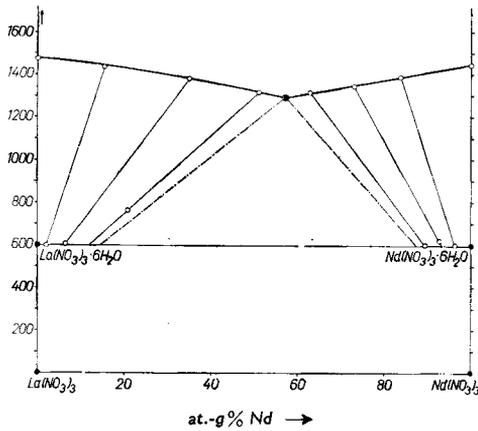
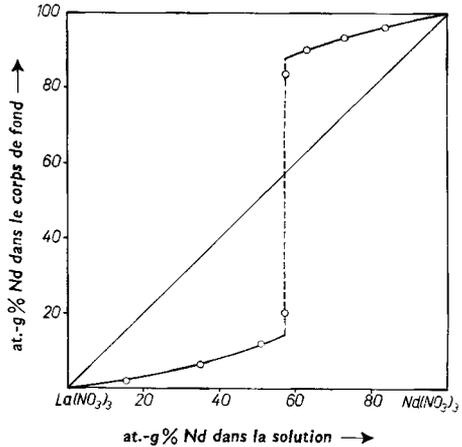


Fig. 7. Système $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-Pr}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ à 20°
a) Isotherme de solubilité; b) diagramme de répartition

moles H_2O
par 100 at.-g La + Nd



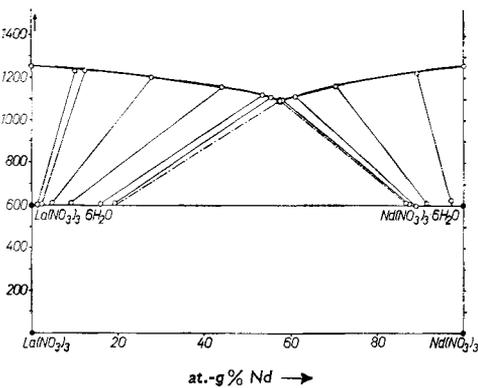
a)



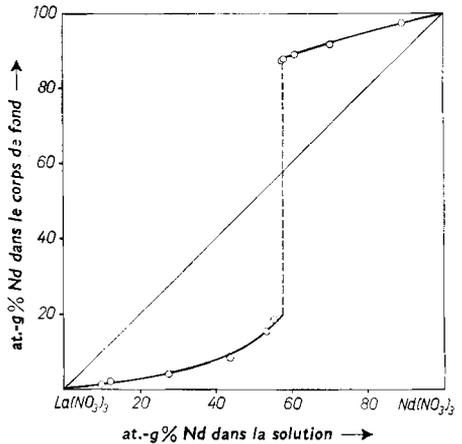
b)

Fig. 8. *Système $La(NO_3)_3 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$ à 0°*
a) Isotherme de solubilité; b) diagramme de répartition

moles H_2O
par 100 at.-g La + Nd



a)



b)

Fig. 9. *Système $La(NO_3)_3 - Nd(NO_3)_3 - H_2O$ à 20°*
a) Isotherme de solubilité; b) diagramme de répartition

de la solution saturée en deux phases solides, ainsi que la polytherme des limites d'incorporation de Sm et de La dans les deux phases solides (tabl. IX, fig. 12). Tous les diagrammes appartiennent au type IV de la classification de ROOZEBOOM [18] (existence d'une lacune de miscibilité et d'un point de fin de cristallisation).

Dans toutes les isothermes établies, les courbes de saturation ne sont que légèrement incurvées; certaines sont pratiquement des droites. Elles possèdent toutes des pentes semblables. Puisque la solubilité des nitrates pour une température donnée diminue dans la série Pr, Nd, Sm (= accroissement des cotes d'eau - voir fig. 4), le point de fin de cristallisation, représentant les solutions simultanément saturées

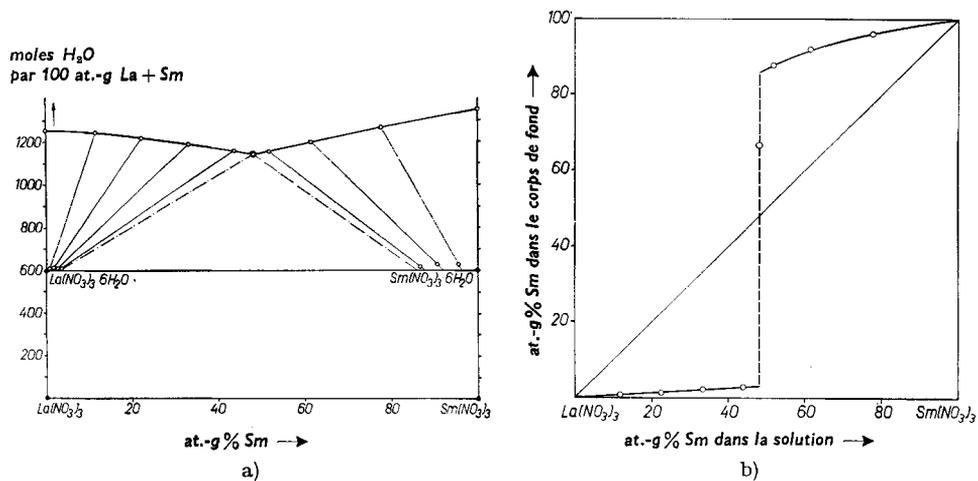


Fig. 10. Système $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-Sm}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ à 20°
 a) Isotherme de solubilité; b) diagramme de répartition

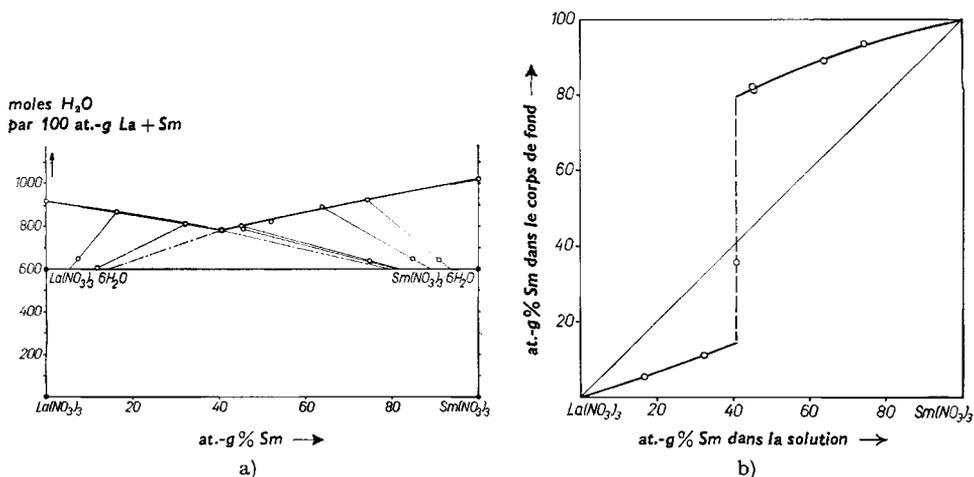


Fig. 11. Système $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-Sm}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ à 50°
 a) Isotherme de solubilité; b) diagramme de répartition

Tableau IX. Polytherme du système de solubilité $\text{La}(\text{NO}_3)_2\text{-Sm}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$ [15]
 entre 0° et 50°

$^\circ\text{C}$	Solution saturée en phases solides I et II		Limites d'incorporation dans $(\text{La}, \text{Sm})(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
	at.-g % Sm	cote d'eau	at.-g % Sm	at.-g % La
0	51,99	1327	1,7	10,9
20	48,22	1141	3,0	14,1
35	44,31	956,5	7,8	19,2
50	40,72	781,9	14,5	20,5

en phases solides I et II, doit se déplacer vers le côté de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ lorsqu'on passe du système avec La-Pr à ceux avec La-Nd et La-Sm. Ceci se vérifie aisément pour les isothermes de 20° : les courbes de saturation des phases solides $(\text{La}, \text{R}'')(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont pratiquement superposables dans les trois cas, celles de $(\text{R}'', \text{La})(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont distantes d'environ 100 unités les unes des autres et presque parallèles. Le point d'intersection des deux courbes (= point de fin de cristallisation) se trouve par conséquent déplacé comme prévu (de 28,9 at.-g % La à 42,5 et 51,8 at.-g % La) lorsqu'on passe d'un système ternaire à l'autre dans l'ordre indiqué.

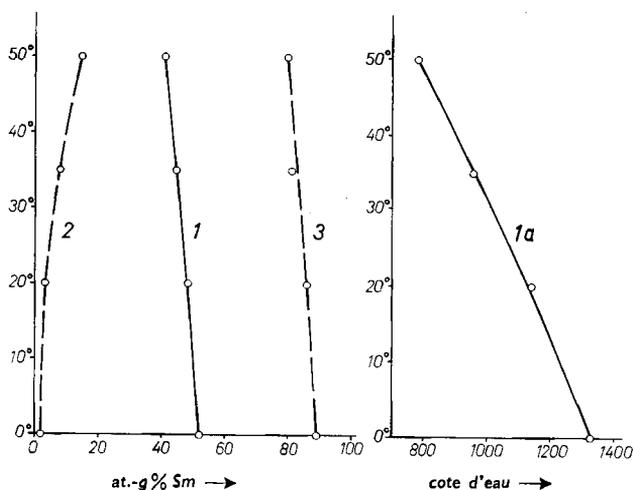


Fig. 12. Polytherme du système $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{-Sm}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O}$
 Courbes 1 et 1a: coordonnées du point de fin de cristallisation
 Courbes 2 et 3: coordonnées de la lacune de miscibilité

4. Incorporation d'une espèce ionique dans des cristaux mixtes à miscibilité restreinte. – Il y a formation de cristaux mixtes à miscibilité restreinte lorsque les composés analogues d'espèces ioniques similaires ne sont pas isotypes ou, s'ils sont isotypes, lorsque les dimensions du réseau sont suffisamment différentes (p. ex. KBr et KI [21]), ou encore lorsque les sels correspondants forment, à la même température, des hydrates différents (p. ex. $\text{Na}[\text{La-édta}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}[\text{Pr-édta}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [1]; édta = éthylènediamine-tétraacétate). La quantité de l'espèce ionique incorporée dans la phase solide à l'état d'équilibre stable ou métastable dépend de son abondance relative (*a*) et sa concentration absolue (*b*) dans la solution; d'autre part, l'incorporation sels autant plus grande que la différence entre les rayons ioniques des ions remplacestat des ions incorporés est plus faible (*c*).

Les exemples suivants, tirés de nos diagrammes de solubilité communiqués sous 3.2.2, illustrent ces trois règles.

a) Dans le tableau ci-dessous, nous avons reporté la composition de la phase solide II limite, qui est en équilibre stable à 20° avec la solution saturée en phases solides I et II. On constate que l'incorporation limite du La est plus importante dans le système avec La-Sm que dans celui avec La-Pr, malgré que la différence des rayons ioniques soit notablement plus faible pour la paire La-Pr.

Système avec	Différence des rayons ioniques	Incorporation limite dans $(R'', La)(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Solution saturée en phases I + II	
			at.-g % La	cote d'eau
La-Pr	0,06 Å	9,0 at.-g % La	26,9	1064
La-Nd	0,07 Å	12,7 at.-g % La	42,5	1094
La-Sm	0,09 Å	14,1 at.-g % La	51,8	1141

b) Les diagrammes de solubilité à 20° et 50° du système $La(NO_3)_3-Sm(NO_3)_3-H_2O$ montrent clairement l'effet de la concentration absolue sur l'incorporation. Les solutions saturées sont plus concentrées à 50° et les phases solides, qui sont en équilibre avec des solutions de composition ionique identique, renferment une proportion plus grande de l'élément incorporé (voir diagrammes de répartition, fig. 10b et 11b).

En accord avec la 2^e règle, la lacune de miscibilité se rétrécit à partir des deux côtés avec l'augmentation de la température (fig. 12).

c) L'influence de la différence des rayons ioniques ressort particulièrement bien de la comparaison des diagrammes de solubilité, à 20°, des systèmes avec les paires La-Pr, La-Nd et La-Sm. Dans le domaine de 100 à 50 at.-g % La, les solutions saturées correspondantes sont toutes en équilibre avec la phase solide (La, R'') $(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et ont des concentrations presque identiques (même cote d'eau), indépendamment de R'' (voir p. 25). Les diagrammes de répartition (fig. 7b, 9b et 10b) montrent que l'incorporation de R'' diminue considérablement, toutes autres conditions étant semblables, dans la série Pr à Sm, donc avec l'accroissement de la différence des rayons ioniques. Prenons comme exemple les cristaux mixtes qui sont en équilibre avec des eaux mères à 80 at.-g % La (cotes d'eau 1210, 1220 et 1225); ils renferment 7,0 at.-g % Pr, 3,0 at.-g % Nd et 1,3 at.-g % Sm respectivement.

Nous remercions chaleureusement les TREIBACHER CHEMISCHE WERKE (Treibach, Autriche) qui nous ont fait don de plusieurs lots de terres cériques, ainsi que la maison J. R. GEIGY (Bâle), qui nous a remis gracieusement l'acide éthylènediamine-tétraacétique utilisé pour la séparation de ces éléments à l'échelle préparative. D'autre part, nous exprimons notre vive reconnaissance au FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE pour les subsides accordés pour nos travaux.

SUMMARY

The solubility polytherms of the binary systems $R(NO_3)_3-H_2O$ ($R = La, Ce, Pr, Nd$ and Sm) have been established between 0° and 50°. The nitrate hexahydrates of lanthanum and cerium are not isotypic with the corresponding salts of the other members of the rare earth group. This fact is responsible for the solubility anomaly already discovered by QUILL and ROBey ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ is the most soluble salt of the series) and for the miscibility gap occurring in the solid phases of the systems comprising the two types of the rare earth nitrate hexahydrates. Five ternary systems have been investigated at various temperatures, using a new technique which yields homogeneous mixed crystals.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mémoire X: G. BRUNISHOLZ & E. VESCOVI, *Helv.* **42**, 1938 (1959).
 [2] P. PASCAL, *Nouveau Traité de chimie minérale*, Masson, Paris 1959, t. VII, p. 273.
 [3] J. J. ANGELOV, voir *Chem. Abstr.* **56**, 65c (1962); QUILL & ROBey, *l. c.* [5].
 [4] J. N. FRIEND, *J. chem. Soc.* **1935**, 824 et 1430.
 [5] L. L. QUILL & R. F. ROBey, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 2591 (1937).
 [6] V. J. IVERONOVA *et al.*, voir *Chem. Abstr.* **50**, 15717b (1956).
 [7] J. W. RICHARDSON *et al.*, *Analyt. Chemistry* **31**, 1599 (1959).
 [8] R. FLATT, J. WILHELM & G. BURKHARDT, *Helv.* **27**, 1600 (1944).
 [9] J. E. RICCI & J. FISCHER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1443 (1952).
 [10] R. FLATT, *Chimia* **6**, 62 (1952).
 [11] J. KÖRBL, R. PRIBIL & N. A. EMR, cf. *Z. anal. Chem.* **156**, 292 (1957); G. BRUNISHOLZ & M. RANDIN, *Helv.* **42**, 1932 (1959).
 [12] G. BRUNISHOLZ & J. P. QUINCHE, *Chimia* **15**, 343 (1960).
 [13] G. BRUNISHOLZ & R. MORET, *Chimia* **15**, 318 (1961).
 [14] F. A. H. SCHREINEMAKERS, *Z. physikal. Chem.* **77**, 81 (1893); A. E. HILL & J. E. RICCI, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 4306 (1931).
 [15] J. P. QUINCHE, thèse de doctorat, Université, Lausanne 1960.
 [16] R. MORET, thèse doctorat, Université, Lausanne 1963.
 [17] A. M. KALO, thèse de doctorat, Université, Lausanne 1962.
 [18] H. W. ROOZEBOOM, *Z. physikal. Chem.* **30**, 385 (1899).
 [19] V. M. GOLDSCHMIDT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **60**, 1263 (1927).
 [20] D. H. TEMPLETON & C. H. DAUBEN, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5237 (1954).
 [21] M. AMADORI & G. PAMPANINI, *Atti Accad. Lincei* [5] **20**, II, 473 (1911); E. ZIMMER, Thèse de doctorat, Lausanne 1953.

**5. Organische Phosphorverbindungen X. Alkylierung von
 Phosphorthiohalogen-Verbindungen mit aluminiumorganischen
 Verbindungen. Ein neues Verfahren zur Darstellung von
 Halogenverbindungen von Thiophosphonsäuren, Thiophosphinsäuren
 und tertiären Phosphinsulfiden [1]¹⁾**

von Ludwig Maier

(18. X. 63)

Kürzlich berichteten wir über die Alkylierung und Arylierung von Thiophosphoryltrichlorid mit Tetraalkyl- und Tetraaryl-blei-Verbindungen[2]. AlCl_3 wirkt in dieser Reaktion als Katalysator. Es wurde vermutet, dass AlCl_3 zunächst durch die organische Bleiverbindung alkyliert wird[3], und dass dann die hierbei entstehende organische Aluminiumverbindung alkylierend auf PSCl_3 einwirkt. Diese Hypothese konnte nun bestätigt werden.

Organische Aluminiumverbindungen wurden schon vielfach zur Synthese von organischen Metall- und Metalloid-Verbindungen verwendet²⁾. So wurde unter anderem auch über die Alkylierung von PCl_3 mit organischen Aluminiumverbindungen berichtet²⁾[5][6] Hierbei wurden, je nach dem angewandten Mengenverhältnis der

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 33.

²⁾ Über zusammenfassende Darstellung siehe [4].