

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. EIGEN & L. DE MAEYER, in «Technique of Organic Chemistry» (A. WEISSBERGER, Ed.), 2nd Ed., Vol. VIII/2, Interscience, New York 1963.
- [2] M. EIGEN & R. WILKINS, in «Mechanisms of Inorganic Reactions», Advances in Chemistry, Series 49, American Chemical Society, Washington, D.C., 1965.
- [3] M. EIGEN & K. TAMM, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. *66*, 93 (1962).
- [4] M. EIGEN, Pure appl. Chemistry *6*, 97 (1963).
- [5] G. GEIER, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. *69*, 617 (1965).
- [6] M. EIGEN, persönliche Mitteilung.
- [7] N. PURDIE & C. A. VINCENT, Proceedings of the 9th International Conference on Coordination Chemistry, Verl. Helv. Chim. Acta, Basel 1966, S. 378.
- [8] G. GEIER, Helv. *50*, 1879 (1967).
- [9] M. EIGEN, Z. physikal. Chem. NF *3/4*, 176 (1954).
- [10] R. M. FUOSS, J. Amer. chem. Soc. *80*, 5059 (1958).
- [11] G. G. HAMMES & J. I. STEINFELD, J. Amer. chem. Soc. *84*, 4639 (1962); M. EIGEN, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. *67*, 753 (1963).
- [12] G. G. HAMMES & M. L. MORRELL, J. Amer. chem. Soc. *86*, 1497 (1964).
- [13] F. P. CAVASINO, Ricerca sci. *35 (II-A)*, 1120 (1965); J. phys. Chemistry *69*, 4380 (1965).
- [14] R. G. PEARSON, P. ELLGEN, Inorg. Chemistry *6*, 1379 (1967).
- [15] R. WILKINS, Inorg. Chemistry *3*, 520 (1964).
- [16] R. H. HOLYER, C. D. HUBBARD, S. F. A. KETTLE & R. WILKINS, Inorg. Chemistry *4*, 929 (1965).
- [17] D. W. MARGERUM, P. J. MENARDI & D. L. JANES, Inorg. Chemistry *6*, 283 (1967).
- [18] M. EIGEN & G. MAASS, Z. physikal. Chem. NF *49*, 163 (1966).
- [19] T. J. SWIFT & R. E. CONNICK, J. chem. Physics *37*, 307 (1962).
- [20] G. SCHWARZENBACH, Experientia, Suppl. V, 162 (1956); G. SCHWARZENBACH & M. SCHELLENBERG, Helv. *48*, 28 (1965).
- [21] R. G. PEARSON, J. Amer. chem. Soc. *85*, 3533 (1963); Science *151*, 172 (1966).
- [22] S. AHLAND, J. CHATT & N. R. DAVIES, Quart. Rev. *12*, 265 (1958).
- [23] D. W. MARGERUM, persönliche Mitteilung.
- [24] R. MARIANELLI, Ph. D. Thesis, University of California, Berkeley 1966.
- [25] J. REUBEN & D. FIAT, Weizmann Institut, Rehovoth, persönliche Mitteilung.
- [26] W. KRUSE, MPI Göttingen, persönliche Mitteilung.
- [27] A. BEWICK & P. M. ROBERTSON, Trans. Farad. Soc. *63*, 678 (1967).

## 11. Contribution à l'étude des acides de CLEVE

Le système quinaire  $\text{Na}^+\text{-Mg}^{++}\text{-amino-1-naphtalène-sulfonate-6-amino-1-naphtalène-sulfonate-7-Cl-H}_2\text{O}$  entre  $0^\circ$  et  $75^\circ$ par A. C. ROCHAT<sup>1)</sup> et R. FLATT †Institut de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne  
(Directeur: Prof. G. BRUNISHOLZ)

(28. XI. 67)

*Summary.* The solubility diagram of the quinary system  $\text{Na}^+\text{-Mg}^{++}\text{-1-aminonaphtalene-6-sulfonate-1-aminonaphtalene-7-sulfonate-Cl-H}_2\text{O}$  has been partially investigated between  $0^\circ$  and  $75^\circ$ .

From this diagram a simple and effective procedure to separate the two CLEVE's acids has been calculated, with yields in acid 1.7 (extracted as sodium salt) of 95.1% and in acid 1.6 (obtained as magnesium salt) of 70.0%.

<sup>1)</sup> Adresse actuelle: Chemische Entwicklungsabteilung der J. R. GEIGY AG., 4133 Schweizerhalle, BL.

This theoretical procedure was adapted to the fractionation of a crude industrial mixture of CLEVE's acids.

**1. Généralités.** – Les acides de CLEVE (soit les acides amino-1-naphtalène-sulfonique-7, symbole HA, et amino-1-naphtalène-sulfonique-6, symbole HB) sont des matières intermédiaires importantes pour la fabrication de certains colorants azoïques. Dans un travail précédent se rapportant au système quaternaire de solubilité  $\text{Na}^+ \text{--} \text{Mg}^{++} \text{--} \text{A}^- \text{--} \text{B}^- \text{--} \text{H}_2\text{O}$ , J. P. FLATT [1] [2] avait décrit plusieurs procédés permettant d'isoler l'anion  $\text{A}^-$  sous forme de sel de sodium et l'anion  $\text{B}^-$  sous forme de sel de magnésium. Il avait en particulier proposé quatre cycles de séparation des ions  $\text{A}^-$  et  $\text{B}^-$  qui donnaient tous des rendements théoriques de 100%.

Présumant que l'addition d'un chlorure aux constituants du système mentionné ci-dessus offrirait de nouvelles possibilités de séparation, nous avons entrepris l'étude du système quinaire de solubilité  $\text{Na}^+ \text{--} \text{Mg}^{++} \text{--} \text{A}^- \text{--} \text{B}^- \text{--} \text{Cl}^- \text{--} \text{H}_2\text{O}$  à diverses températures comprises entre  $0^\circ$  et  $75^\circ$ . La technique de travail et les méthodes d'analyses sont celles utilisées par J. P. FLATT [1]. L'anion chlorure a été dosé selon MOHR.

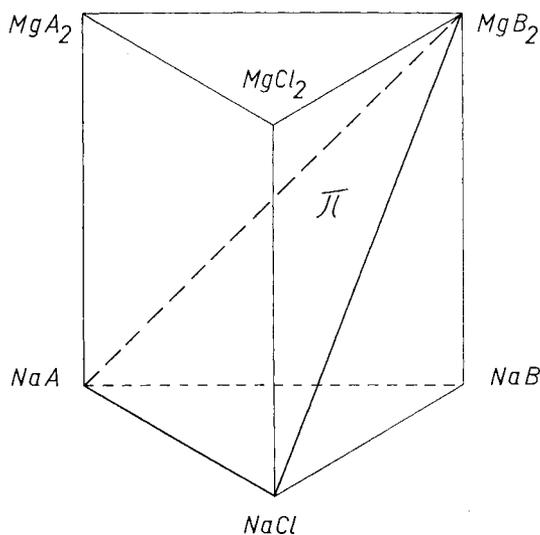


Fig. 1. Diagramme isotherme de solubilité du système quinaire  $\text{Na}^+ \text{--} \text{Mg}^{++} \text{--} \text{A}^- \text{--} \text{B}^- \text{--} \text{Cl}^- \text{--} \text{H}_2\text{O}$

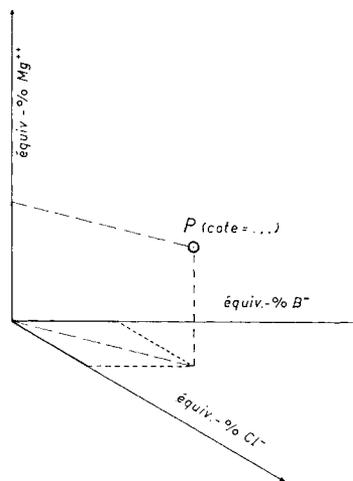


Fig. 2. Système de coordonnées utilisé pour définir une solution saturée du système quinaire (fig. 1)

$$\text{équiv.-\% B}^- = \frac{\text{équiv.-g B}^-}{\text{équiv.-g (A}^- + \text{B}^- + \text{Cl}^-)} \cdot 100$$

$$\text{équiv.-\% Cl}^- = \frac{\text{équiv.-g Cl}^-}{\text{équiv.-g (A}^- + \text{B}^- + \text{Cl}^-)} \cdot 100$$

$$\text{équiv.-\% Mg}^{++} = \frac{\text{équiv.-g Mg}^{++}}{\text{équiv.-g (A}^- + \text{B}^- + \text{Cl}^-)} \cdot 100$$

cote d'eau = moles  $\text{H}_2\text{O}$  pour 1 équiv.-g de sels dissous; somme des équiv.-g cations = somme des équiv.-g anions = 100

Les résultats de nos essais sont représentés pour une température donnée par un diagramme spatial prismatique à base triangulaire équilatérale (fig. 1). La composition d'une solution saturée est définie par quatre coordonnées dont trois sont portées sur les axes de l'espace tridimensionnel, tandis que la quatrième (dans notre cas la cote d'eau) est un nombre attribué au point figuratif représentant la solution dans le diagramme spatial (fig. 2).

**2. Résultats** [3]. - L'étude complète du système quinaire étant un travail de longue haleine, nous nous sommes bornés à établir les diagrammes des cinq systèmes quaternaires limites et du plan intérieur  $\pi$  (voir fig. 1) passant par les points figuratifs de NaA,  $MgB_2$  et NaCl.

Tableau I. *Système  $Na^+-Mg^{++}-A^- - B^- - H_2O$  à 75°*

éq.-% $B^-$	éq.-% $Mg^{++}$	cote d'eau	phases solides
0	0	80,2	NaA, 1 $H_2O$
100	0	20,7	NaB anh.
0	100	113,5	$MgA_2$ , 2 $H_2O$
100	100	36,9	$MgB_2$ , 7 $H_2O$
84,5	0	18,7	NaA, 1 $H_2O$ + NaB anh.
100	24,3	17,8	NaB anh. + $MgB_2$ , 7 $H_2O$
68,9	100	26,0	$MgA_2$ , 2 $H_2O$ + $MgB_2$ , 7 $H_2O$
0	31,5	58,5	$MgA_2$ , 2 $H_2O$ + NaA, 1 $H_2O$
83,6	26,9	15,9	NaA, 1 $H_2O$ + NaB + $MgB_2$ , 7 $H_2O$
71,2	51,0	19,0	NaA, 1 $H_2O$ + $MgA_2$ , 2 $H_2O$ + $MgB_2$ , 7 $H_2O$

éq.-%  $A^- = 100 - \text{éq.-\% } B^-$ ; éq.-%  $Na^+ = 100 - \text{éq.-\% } Mg^{++}$

2.1. *Le système quaternaire  $Na^+-Mg^{++}-A^- - B^- - H_2O$  entre 0° et 75°* (v. Tableau I). Pour obtenir une vue plus étendue de la polytherme de ce système nous avons complété les déterminations de J. P. FLATT [2] par une série d'essais à 75° (Tableau I).

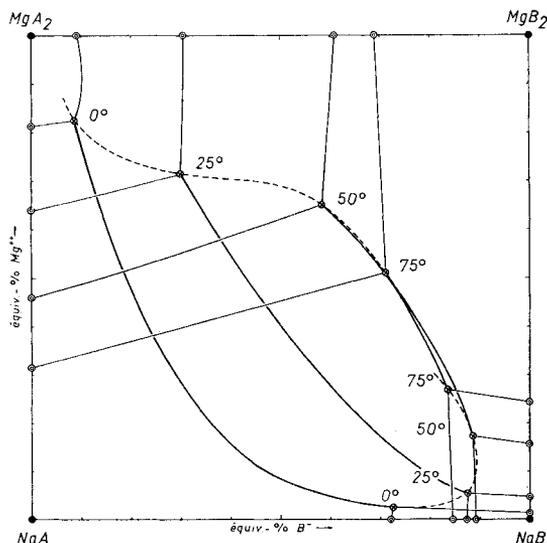


Fig. 3. *Polytherme du système  $Na^+-Mg^{++}-A^- - B^- - H_2O$  de 0° à 75°*

Tableau II. *Système Na<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>-B<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O à 25°*

éq.-% B <sup>-</sup>	éq.-% Cl <sup>-</sup>	cote d'eau	phases solides
0	0	284,2	NaA, 2 H <sub>2</sub> O
0	49,0	193,5	NaA, ? H <sub>2</sub> O
0	89,7	93,9	NaA, ? H <sub>2</sub> O
0	94,75	71,5	NaA, 1 H <sub>2</sub> O
0	99,11	31,7	NaA, 1 H <sub>2</sub> O
0	99,75	20,4	NaA, 1 H <sub>2</sub> O
0	99,99	9,04	NaA, ? H <sub>2</sub> O + NaCl
100	0	57,7	NaB, 3 H <sub>2</sub> O
51,7	48,3	49,1	NaB, 3 H <sub>2</sub> O
24,1	75,9	38,7	NaB, 3 H <sub>2</sub> O
6,00	94,0	24,5	NaB, 3 H <sub>2</sub> O
1,72	98,28	15,6	(discontinuité)
0,85	99,15	12,8	NaB, 1 H <sub>2</sub> O
0,30	99,70	9,07	NaB, ? H <sub>2</sub> O + NaCl
0	100	9,01	NaCl
87,3	0,0	50,6	NaA, 2 H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
77,9	10,3	46,8	NaA, 2 H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
64,3	26,5	45,6	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
43,6	49,7	42,0	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
32,0	62,7	39,9	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
12,6	85,3	30,9	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
6,43	92,7	24,6	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
2,58	97,1	17,7	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
1,29	98,6	14,0	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + NaB, 1 H <sub>2</sub> O

$$\text{éq.-\% A}^- = 100 - \text{éq.-\% B}^- - \text{éq.-\% Cl}^-$$

La fig. 3 montre la trajectoire que suivent les deux points à trois sels lorsque la température s'élève de 0° à 75°. On constate que la polytherme NaA-MgA<sub>2</sub>-MgB<sub>2</sub> traverse la diagonale NaA-MgB<sub>2</sub> à 62 éq.-% B<sup>-</sup>, à une température d'environ 55°. Le point à trois sels (NaA-MgA<sub>2</sub>-MgB<sub>2</sub>), à saturation congruente entre 0° et 55°, devient à saturation incongruente au-dessus de 55°.

2.2. *Le système quaternaire Na<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>-B<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O à 25°* (v. Tableau II). Le diagramme de la fig. 4 est particulièrement simple. Etant donné que NaA et NaB sont très peu solubles dans une solution saturée de NaCl, le point à trois sels se trouve au voisinage immédiat du point figuratif de NaCl. La ligne à deux sels NaA + NaB, qui part de ce point, est presque droite; elle atteint le côté NaA – NaB du triangle à 12,7 éq.-% NaA et 87,3 éq.-% NaB. La discontinuité que l'on observe sur le rabattement de la cote d'eau correspond à un changement d'hydratation pour le crystal NaA, soit le passage de NaA, 2 H<sub>2</sub>O à NaA, 1 H<sub>2</sub>O. L'hydrate NaB, 1 H<sub>2</sub>O n'existe que dans des solutions très concentrées en NaCl; son domaine d'existence n'est pas visible dans cette représentation. Les deux systèmes ternaires limites contenant l'anion Cl<sup>-</sup> ont été examinés en détail dans la thèse de l'un de nous [3]: qu'il suffise de savoir ici que l'effet de relargage provoqué par l'addition de NaCl à une solution saturée de NaA ou NaB est très efficace et qu'il est le plus fort dans le cas du NaA.

2.3. *Le système quaternaire Mg<sup>++</sup>-A<sup>-</sup>-B<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O à 25°* (v. Tableau III). L'effet de relargage par MgCl<sub>2</sub> sur MgA<sub>2</sub> et MgB<sub>2</sub> est comparable à celui du NaCl dans le système

quaternaire des sels sodiques. Remarquons toutefois que la ligne à deux sels  $MgA_2$ ,  $2 H_2O + MgB_2 \cdot 12 H_2O$  est légèrement bombée vers le domaine du  $MgB_2$ .  $MgA_2$  est donc plus fortement relargué que  $MgB_2$ , ce qui est paradoxal: l'augmentation de la teneur en  $Mg^{++}$  devrait diminuer plus fortement la solubilité du sel le moins soluble, donc de  $MgB_2 \cdot 12 H_2O$ . Nous croyons devoir attribuer cette particularité à ce que la forte teneur de la solution en  $MgCl_2$  entrave la fixation des 12 molécules d'eau par  $MgB_2$ .

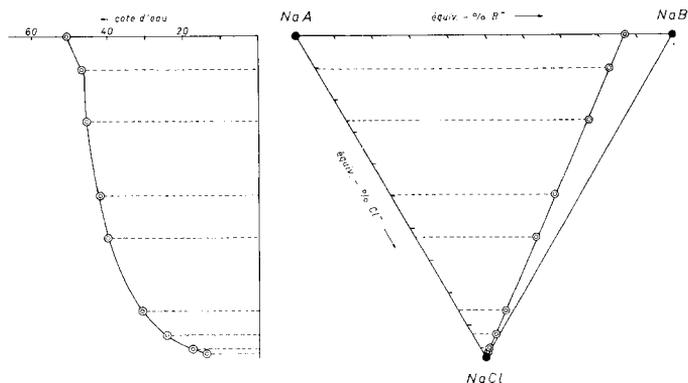


Fig. 4. Système quaternaire  $Na^+-A^-B^-Cl^-H_2O$  à  $25^\circ$

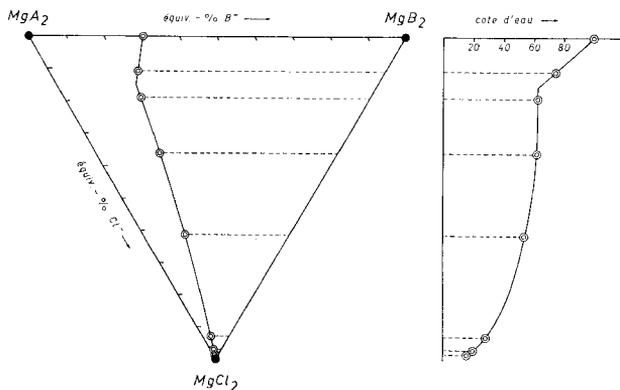


Fig. 5. Système quaternaire  $Mg^{++}-A^-B^-Cl^-H_2O$  à  $25^\circ$

2.4. Le système quaternaire  $Na^+-Mg^{++}-A^-B^-Cl^-H_2O$  à  $25^\circ$  (v. Tableau IV).  $NaA$  et  $MgA_2$  sont très peu solubles dans les solutions concentrées de  $NaCl$  ou de  $MgCl_2$ . Il s'ensuit que, dans le diagramme carré de la paire réciproque (fig. 6), les surfaces de saturation de  $NaCl$  et de  $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  sont très petites et constituent des bandes très étroites le long de l'arête  $MgCl_2-NaCl$ . Il existe un point à trois sels  $NaA + MgA_2 + NaCl$  qui est à saturation incongruente, et un point à trois sels  $MgA_2 + NaCl + MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  qui est à saturation congruente; ce dernier est un point de fin de cristallisation. Les sels  $MgA_2$  et  $NaCl$  constituent la paire stable du système quaternaire.

Tableau III. *Système Mg<sup>++</sup>-A<sup>-</sup>-B<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O à 25°*

éq.-% B <sup>-</sup>	éq.-% Cl <sup>-</sup>	cote d'eau	phases solides
0	0,0	170,7	MgA <sub>2</sub> , 4 H <sub>2</sub> O
0	36,3	114,2	MgA <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O
0	73,9	74,5	MgA <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O
0	90,10	47,2	MgA <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O
0	97,55	25,9	MgA <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O
0	99,08	18,4	MgA <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O
0	99,67	13,2	MgA <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O
0	99,99	4,78	MgA <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O + MgCl <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O
100	0,0	441,0	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
53,7	46,3	249,0	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
9,20	90,80	69,2	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
4,44	95,56	47,7	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
1,25	98,75	23,6	MgB <sub>2</sub> , env. 11 H <sub>2</sub> O
0,31	99,69	12,9	MgB <sub>2</sub> , env. 7 H <sub>2</sub> O
0,00	99,99	4,80	MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O + MgCl <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O
0	100,0	4,77	MgCl <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O
30,5	0,0	99,6	MgA <sub>2</sub> , 4 H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
23,8	10,7	74,8	MgA <sub>2</sub> , 4 H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
20,6	18,9	62,9	MgA <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
16,9	35,9	62,1	MgA <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
11,1	61,4	54,0	MgA <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
2,32	92,9	28,4	MgA <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
0,99	97,1	20,1	MgA <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
0,57	98,4	16,0	MgA <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O

$$\text{éq.-\% A}^- = 100 - \text{éq.-\% B}^- - \text{éq.-\% Cl}^-$$

Tableau IV. *Système Na<sup>+</sup>-Mg<sup>++</sup>-A<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O à 25°*

éq.-% Mg <sup>++</sup>	éq.-% Cl <sup>-</sup>	cote d'eau	phases solides
63,9	0,0	127,9	NaA, 2 H <sub>2</sub> O + MgA <sub>2</sub> , 4 H <sub>2</sub> O
69,7	32,8	98,7	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + MgA <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O
74,8	74,8	64,0	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + MgA <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O
79,1	90,04	40,6	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + MgA <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O
83,4	97,14	25,5	NaA, ? H <sub>2</sub> O + MgA <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
90,6	99,08	17,5	NaA, ? H <sub>2</sub> O + MgA <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
92,1	99,77	11,9	NaA, ? H <sub>2</sub> O + MgA <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
98,7	99,997	4,99	NaA + MgA <sub>2</sub> + NaCl
99,2	99,998	4,75	MgA <sub>2</sub> + NaCl + MgCl <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O

$$\text{éq.-\% Na}^+ = 100 - \text{éq.-\% Mg}^{++}; \text{éq.-\% A}^- = 100 - \text{éq.-\% Cl}^-$$

2.5. *Le système quaternaire Na<sup>+</sup>-Mg<sup>++</sup>-B<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O à 25°* (v. Tableau V). La fig. 7 montre qu'on peut préparer MgB<sub>2</sub> à partir de NaB avec des rendements très élevés. Il suffit d'introduire NaB dans une solution concentrée de MgCl<sub>2</sub> pour provoquer la cristallisation de MgB<sub>2</sub>. Si on opère avec des proportions telles que, après cristallisation de MgB<sub>2</sub> seul, il résulte une solution-mère saturée en MgB<sub>2</sub>, NaB et NaCl, on obtient un rendement en MgB<sub>2</sub> dépassant 99%.

Il y a deux points à trois sels; la saturation en NaB,  $MgB_2$  et NaCl est atteinte aux coordonnées 24,6 éq.-%  $Mg^{++}$ , 99,76 éq.-%  $Cl^-$ , 8,93 moles d'eau; le point à trois sels  $MgB_2 + NaCl + MgCl_2$ , 6  $H_2O$  est situé à 99,04 éq.-%  $Mg^{++}$ , 99,99 éq.-%  $Cl^-$ , 4,90 moles d'eau. Le premier de ces points est à saturation incongruente, le deuxième à saturation congruente. La paire stable est constituée par les sels NaCl et  $MgB_2$ .

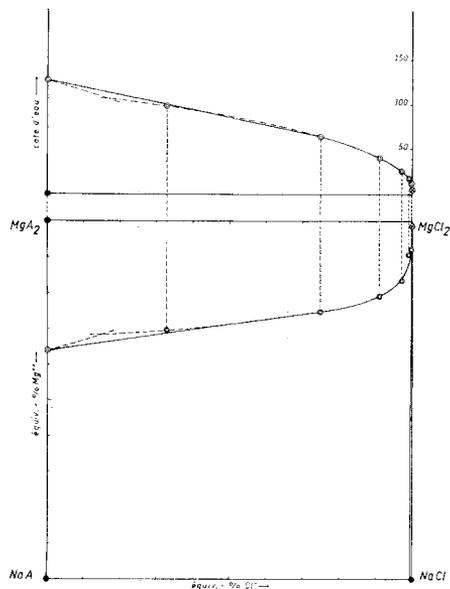


Fig. 6. Système quaternaire  $Na^+-Mg^{++}-A^- - Cl^- - H_2O$  à  $25^\circ$

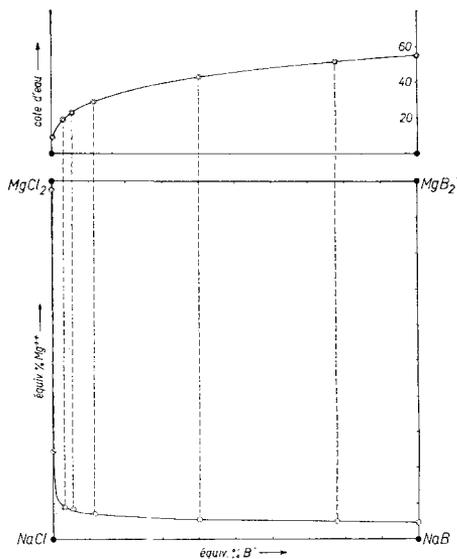


Fig. 7. Système quaternaire  $Na^+-Mg^{++}-B^- - Cl^- - H_2O$  à  $25^\circ$

2.6. *Le plan  $\pi$  du système quinaire à  $0^\circ$  et  $25^\circ$ .* Lors de l'étude des 5 systèmes quaternaires limites, nous n'avons jamais observé l'apparition d'un sel double. Il était à supposer qu'il n'en existe pas non plus dans le système quinaire. Nous avons donc conclu que le diagramme de solubilité, établi pour une température donnée (par exemple  $25^\circ$ ), devait être un prisme composé de 6 régions distinctes: les domaines respectifs de saturation des sels NaA, NaB, NaCl,  $MgA_2$ ,  $MgB_2$  et  $MgCl_2$ . Les éléments essentiels du diagramme sont par conséquent: 6 solides de saturation, 12 surfaces à 2 sels, 10 lignes à 3 sels, 3 points à 4 sels (points invariants).

Remarquons que quelques-uns des sels indiqués ci-dessus peuvent former plusieurs hydrates. A l'intérieur des divers domaines de saturation, il y a donc des surfaces de discontinuité qui correspondent à des solutions saturées simultanément de 2 hydrates d'un même sel. Nous ne nous sommes pas occupés de la position de ces surfaces dans le diagramme. Pour nous orienter sur l'évolution de la surface de saturation  $NaA + MgB_2$  dans le système quinaire, nous avons effectué une série d'essais de solubilité qui devaient nous donner des solutions ayant leur point figuratif dans un plan passant par les points NaA,  $MgB_2$  et NaCl (plan  $\pi$ , fig. 1). Le diagramme de solubilité du plan  $\pi$  peut être traité comme celui d'un système quaternaire pour toutes les régions correspondant à des solutions saturées de phases solides, dont le point figuratif

Tableau V. *Système Na<sup>+</sup>-Mg<sup>++</sup>-B<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O à 25°*

éq.-% Mg <sup>++</sup>	éq.-% Cl <sup>-</sup>	cote d'eau	phases solides
100	0,0	441	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
71,3	28,7	265,4	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
45,5	54,5	151,5	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
21,6	78,4	66,2	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
7,76	63,0	51,8	MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
54,2	95,31	39,3	MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
77,0	98,64	22,8	MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
22,8	98,49	17,7	MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
25,7	98,85	16,5	MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
89,3	99,66	12,7	MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
4,7	0,0	55,0	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
4,92	22,3	51,4	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
5,46	59,8	42,9	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
6,95	88,6	28,7	MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
8,31	94,4	22,8	MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
8,86	96,81	18,8	MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O + NaB, 3 H <sub>2</sub> O
24,6	99,76	8,93	MgB <sub>2</sub> + NaB + NaCl
51,0	99,87	8,67	MgB <sub>2</sub> + NaCl
99,04	99,99	4,90	MgB <sub>2</sub> + NaCl + MgCl <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O

éq.-% Na<sup>+</sup> = 100 - éq.-% Mg<sup>++</sup>; éq.-% B<sup>-</sup> = 100 - éq.-% Cl<sup>-</sup>

est situé dans le plan  $\pi$ . Il s'agit donc du diagramme quaternaire NaA-MgB<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O, que l'on peut représenter par un triangle équilatéral selon GIBBS. Nous utiliserons les coordonnées suivantes: éq.-% B<sup>-</sup> (= éq.-% MgB<sub>2</sub>), éq.-% Cl<sup>-</sup> (= éq.-% NaCl) et cote d'eau.

Tableau VI. *Système NaA-MgB<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O à 0° et 25°*

T °C	éq.-% MgB <sub>2</sub>	éq.-% NaCl	cote d'eau	phases solides
0°	0,0	0,0	539	NaA, 6 H <sub>2</sub> O
	0,0	29,0	440	NaA, ? H <sub>2</sub> O
	0,0	71,1	304	NaA, ? H <sub>2</sub> O
	100,0	0,0	1888	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
	71,2	28,8	928	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
	50,3	49,7	629	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
	23,9	76,1	269	MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
	29,5	0,0	321	NaA, 6 H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
	26,4	33,1	256	NaA, ? H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
	16,7	71,4	159	NaA, ? H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , ? H <sub>2</sub> O
	5,1	93,0	53	NaA + MgB <sub>2</sub> + NaB
	5,0	95,0	55	MgB <sub>2</sub> + NaB
25°	46,0	0,0	106,4	NaA, 2 H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
	36,3	39,3	86,2	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
	27,6	58,7	69,6	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
	26,9	60,8	68,7	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
	19,6	75,4	52,0	NaA, 1 H <sub>2</sub> O + MgB <sub>2</sub> , 12 H <sub>2</sub> O
	8,0	90,6	24,9	NaA + NaB + MgB <sub>2</sub>
	7,8	92,2	25,0	NaB + MgB <sub>2</sub>

éq.-% NaA = 100 - éq.-% MgB<sub>2</sub> - éq.-% NaCl

Dans les deux diagrammes obtenus (données numériques, v. Tableau VI), à 0° (fig. 8) et 25°, la ligne à deux sels NaA-MgB<sub>2</sub> est convexe vers le sommet MgB<sub>2</sub> du triangle. On en déduit que l'addition de NaCl à une solution aqueuse saturée simultanément de NaA et MgB<sub>2</sub> (et appartenant au plan  $\pi$ ) relargue plus fortement NaA que MgB<sub>2</sub>. On peut calculer, à l'aide de cette courbe, les données numériques pour séparer par relargage avec NaCl les constituants d'un mélange de NaA et MgB<sub>2</sub>.

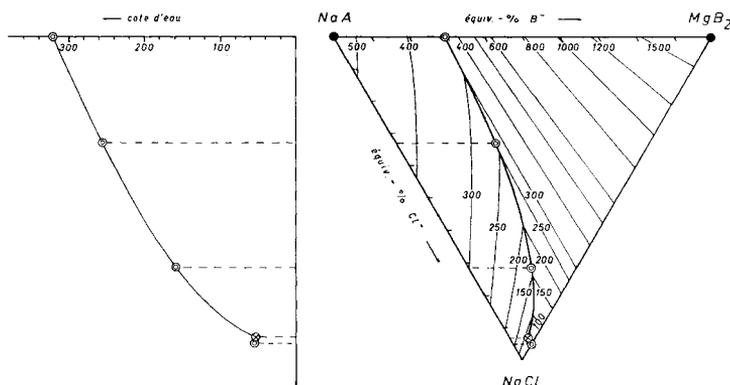
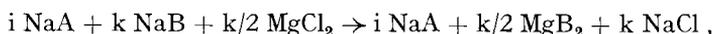


Fig. 8. Le plan  $\pi$  à 0°

Les diagrammes du plan  $\pi$  donnent encore des indications concernant la précipitation de MgB<sub>2</sub> par addition de MgCl<sub>2</sub> à un mélange de NaA + NaB. Si l'on ajoute à un tel mélange une quantité de MgCl<sub>2</sub> équivalant au NaB contenu dans ce produit, donc



on obtient un mélange dont le point figuratif se trouve dans le plan  $\pi$ . Les conditions de précipitation de MgB<sub>2</sub> ou de NaA à 0° peuvent dans ce cas s'établir à l'aide de la figure 8.

**3. Application des diagrammes de solubilité.** – 3.1. *Choix d'un procédé rationnel de séparation des acides de CLEVE.* Les diagrammes donnés ci-dessus permettent de déterminer les conditions optima de séparation des acides de CLEVE, sous forme de leurs sels de sodium ou de magnésium. Il y a lieu de tenir compte des observations suivantes dans notre choix.

1. Il n'est généralement pas indiqué de choisir, pour la composition de phases liquides, des solutions saturées de plusieurs sels (points invariants des isothermes), car de petits changements dans la composition des matières premières pourraient provoquer des perturbations considérables dans la suite des opérations. Nous envisageons donc la cristallisation d'un sel distinct dans des conditions telles que la solution-mère formée ne soit saturée que de ce sel, et nous laissons une certaine marge jusqu'à la saturation en une autre phase solide.

2. Etant donné que les produits techniques renferment environ 10% d'impuretés (isomères des acides de CLEVE et acides naphthalènesulfoniques), on renoncera à l'établissement d'un cycle fermé qui assurerait un rendement de séparation de 100%.

3. Il est difficile d'évaluer les pertes techniques des diverses opérations d'une réalisation industrielle. On ne peut donc pas indiquer avec précision les quantités de matières intermédiaires qu'il faudra recycler. Puisque les proportions des matières employées jouent un rôle important dans la composition des «charges» d'une opération, il existe un facteur d'incertitude entre les données d'un cycle d'exécution pratique et celles d'un cycle «théorique», calculé d'après les diagrammes et qui admet la reconduction intégrale des produits intermédiaires.

4. Dans le diagramme de solubilité du système quinaire, NaA et  $MgB_2$  occupent un espace étendu, tandis que les domaines de saturation de NaB et de  $MgA_2$  sont très petits. Il est donc logique d'envisager l'élimination de l'ion  $A^-$  comme sel de sodium, et celle de l'ion  $B^-$  comme sel de magnésium.

5. Signalons encore que l'acide de CLEVE 1,7 est plus recherché que l'acide 1,6. Le rendement en sel 1,7 doit donc être aussi élevé que possible, au dépens du rendement en sel 1,6.

6. Finalement il est plus simple de neutraliser les acides de CLEVE par la soude caustique que par la magnésie. Il y a donc lieu d'utiliser, comme matière première, un mélange des sels sodiques des acides de CLEVE.

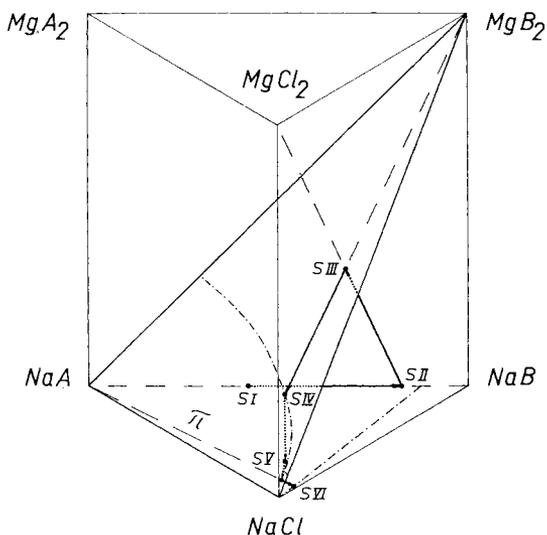


Fig. 9. Trajectoires opérationnelles

### 3.2. Schéma du procédé de séparation proposé

*Opération A:* le mélange des acides de CLEVE (58% HA + 42% HB) est neutralisé à chaud par la soude caustique.

*Opération B:* par refroidissement à 25° de la solution obtenue (58% NaA + 42% NaB), on provoque la cristallisation de NaA, 2 H<sub>2</sub>O que l'on filtre.

*Opération C:* la solution-mère de l'opération B est additionnée de MgCl<sub>2</sub>, et refroidie à 0°. MgB<sub>2</sub>, 12 H<sub>2</sub>O cristallisé est filtré.

*Opération D:* on ajoute à la solution-mère de l'opération C de la soude caustique et élimine le  $Mg^{++}$ , précipité sous forme d'hydroxyde, par filtration à température ambiante.

On obtient une solution contenant NaA, NaB et NaCl.

*Opération E:* ce dernier filtrat est additionné de NaCl à 25° et le NaA, 1  $H_2O$  précipité est recueilli par filtration. La solution-mère qui contient encore de faibles quantités des ions  $A^-$  et  $B^-$  est jetée.

A chacune des opérations de ce procédé correspond dans le diagramme prismatique du système quinaire de solubilité une trajectoire particulière que nous avons représenté dans la fig. 9.

3.3. *Calcul du procédé.* Le procédé ci-dessus a été calculé théoriquement d'après les valeurs expérimentales de nos diagrammes de solubilité, pour un produit de départ contenant 58 éq.-% HA et 42 éq.-% HB. Les sels de sodium obtenus sont dissous à 90° dans le minimum d'eau, soit 36 moles par équivalent de sels. L'opération B est déterminée par le système ternaire  $Na^+-A^-B^-H_2O$  à 25° [2]. On établit les rendements de l'opération C d'après le diagramme du plan  $\pi$  à 0° (fig. 8). Enfin après élimination de  $Mg^{++}$ , le relargage final par NaCl obéit aux coordonnées du système quaternaire  $Na^+-A^-B^-Cl^-H_2O$  à 25° (fig. 4). Les résultats de nos calculs se résument ainsi:

1. Le rendement en constituant principal  $A^-$  est très élevé: à partir de 1 éq.-g de mélange d'acides, on obtient

à l'opération A:	120 g (84,5% de la théorie) de NaA
à l'opération E:	15 g (10,6% de la théorie) de NaA
	135 g (95,1% de la théorie) de NaA

2. Le constituant  $B^-$  est obtenu à l'opération C avec un rendement de 70% (72 g  $MgB_2$  par éq.-g de mélange d'acides). Les 30% restants se trouvent dans la solution-mère de l'opération E et sont jetés. Si on voulait en récupérer une partie, on ajouterait à cette solution du  $MgCl_2$ , ce qui conduirait à la précipitation de  $MgB_2$ .

3. Pour fabriquer 1 kg de NaA, il faut engager

1,65 kg de mélange d'acides à 58% HA et 42% HB
1,10 kg de NaOH à 30% (= 0,33 kg de NaOH à 100%)
0,32 kg de $MgCl_2$ , 6 $H_2O$ (= 0,15 kg de $MgCl_2$ anhydre)
1,96 kg de NaCl

et l'on obtient comme produit secondaire

0,53 kg de $MgB_2$ (anhydre)
------------------------------

4. Le procédé n'exige aucune évaporation. A l'opération A il faut chauffer à ébullition, à l'opération C il faut refroidir à 0°.

5. Seul le NaA récupéré à l'opération E étant recyclé, les corps étrangers ne s'accumulent pas.

3.4. *Réalisation pratique des opérations du procédé.* Les nombreux essais effectués d'abord avec un mélange d'acides de CLEVE purs, puis avec un produit brut de l'industrie, nous ont conduits à modifier le procédé décrit ci-dessus de la manière suivante: suppression de l'opération D (élimination de  $Mg^{++}$ ) et introduction de 3 recristallisations, ce qui donne au total 7 opérations:

- A: Neutralisation et dissolution à 90°  
 B: Cristallisation de NaA à 25° (filtration et lavage)  
 B': Recristallisation de NaA à 25° (filtration et lavage)  
 C: Précipitation de MgB<sub>2</sub> à 0° (filtration et lavage)  
 C': Recristallisation de MgB<sub>2</sub> à 0° (filtration et lavage)  
 E: Relargage du NaA restant en solution à temp. amb. (filtration)  
 E': Recristallisation du NaA relargué à temp. amb. (filtration)

Voici à titre d'exemple dans le Tableau VII les *résultats d'un essai de séparation* réalisé à partir de 3 moles de HA + HB, soit 1106 g d'un mélange technique contenant:

acide aminonaphtalène-sulfonique 1,7	35,1 %
acide aminonaphtalène-sulfonique 1,6	25,4 %
acide aminonaphtalène-sulfonique 2,6 + 2,7	1,45%
acide aminonaphtalène-sulfonique 1,2 + 1,8	0,76%
acide aminonaphtalène-sulfonique 1,5	0,63%
acides disulfoniques et autres dérivés non identifiés (par différence)	3,9 %
eau (par séchage)	32,8 %
	100,0 %

Tableau VII. *Rendement des opérations du procédé et teneur des sels isolés*

Opération	Produit filtré, lavé, séché	Rendement
B	NaA à env. 98% A <sup>-</sup> + eaux de lavage	71,0% du NaA initial 5,3% du NaA initial
B'	NaA à 99,9% A <sup>-</sup>	51,2% du NaA initial
C	MgB <sub>2</sub> à env. 96% B <sup>-</sup>	48,5% du NaB initial
C'	MgB <sub>2</sub> à 99,9% B <sup>-</sup>	42,3% du NaB initial
E	NaA à env. 75% A <sup>-</sup>	9,7% du NaA initial
E'	NaA à env. 80% A <sup>-</sup>	7,9% du NaA initial

Dans le cas de NaA, en recyclant les eaux de lavage de l'opération B, les eaux-mères et les eaux de lavage de l'opération B', ainsi que celles des opérations E et E', on pourrait atteindre un rendement maximum de 86%, mais pratiquement le rendement oscillera autour de 80%. Quant à MgB<sub>2</sub>, si l'on recycle les eaux-mères de recristallisation, on atteindrait un rendement d'environ 47%.

La Société J. R. GEIGY S.A., Bâle, a mis gracieusement à notre disposition tous les produits dont nous avons besoin pour cette étude. Ce travail a été exécuté sous la direction de mon regretté maître le Professeur ROBERT FLATT, à l'Institut de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne, de 1960 à 1963. Le manuscrit de cette publication a été révisé par le Professeur G. BRUNISHOLZ que nous remercions vivement.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. P. FLATT, Thèse Université, Lausanne 1959.  
 [2] R. FLATT & J. P. FLATT, *Helv.* 45, 1608 (1962).  
 [3] A. C. ROCHAT, Thèse EPUL, Lausanne 1963.