

14. Séparation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions II

Séparation et analyse de la paire europium-gadolinium [1]

par G. Brunisholz et R. Roulet

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

(4 XII 69)

Summary. A displacement chromatography technique is described for the separation of europium and light rare earths using the eluent ethylene-diaminetetraacetate buffered by ammonium acetate giving a determined pH in the separation columns. This method gives concentrations up to 20 g of pure rare earth oxides per liter of eluate. A chromatographic method of analysis of europium in presence of other rare earths is also described.

1. Introduction. – L'efficacité d'une chromatographie de déplacement peut être caractérisée par le *parcours d'élution*, c'est-à-dire le nombre de déplacements que doit subir une bande de deux constituants jusqu'à leur séparation complète [2]. Lorsque la charge initiale est effectuée dans les conditions de l'analyse frontale, ce parcours ne dépend pas de la composition du mélange, mais uniquement du facteur de séparation [3]. Pour la séparation des terres rares par chromatographie sur échangeurs d'ions au moyen d'un agent complexant, ce cas est réalisé lorsqu'on charge le mélange à séparer sous forme des sels complexes [4]. En première approximation, le facteur de séparation est égal au rapport des constantes de stabilité des complexes; la technique de l'analyse frontale directe [5] permet de le déterminer dans les conditions de la chromatographie. Pour les complexes $[\text{Eu}(\text{EDTA})]^-$ et $[\text{Gd}(\text{EDTA})]^-$ (EDTA = éthylènediaminetétraacétate), le rapport des constantes de stabilité est de 1,05 à 25° selon *Schwarzenbach* [6], alors que *Powell* [7] donne une valeur de 1,1. Par analyse frontale directe, nous avons trouvé un facteur de séparation de 1,1 également [8]; ceci correspond à un parcours d'élution de 10 dans le cas d'une chromatographie précédée d'une «charge complexée» [1]. Le facteur de séparation Eu-Gd passe de 1,1 à 1,4 lorsqu'on augmente la température de 25° à 75°C [8]; le parcours d'élution est alors de 2,5 et la séparation de ces deux éléments devient donc praticable tant à l'échelle préparative qu'analytique. Cette meilleure séparation Eu-Gd ne se fait pas au détriment de celle des terres rares voisines [8]. L'élévation de la température présente d'autre part l'avantage d'accroître les vitesses de diffusion, ce qui permet d'augmenter les débits.

2. Purification du gadolinium. – Nous avons décrit précédemment une technique de séparation chromatographique permettant d'obtenir des éluats relativement concentrés (jusqu'à 20 g d'oxydes par litre) [1]. Comme le montrent les exemples ci-dessous, cette technique est applicable à chaud.

2.1 Chromatographie d'orientation.

Données techniques. Colonne: 2,2 cm \varnothing , longueur 55 cm, manchon à circulation d'eau chaude; résine: *Dowex 50 W* \times 8 200–400 mesh, sous forme Zn^{2+} , dégazée à chaud; solution de charge: fractions d'une chromatographie à température ordinaire contenant à côté du Gd comme constituant

principal, Zn, Y, Tb, Eu et Sm; éluant: EDTA 0,1M tamponné par de l'acétate d'ammonium pour pH 4,6 dans colonne; température d'éluion 78°C; parcours d'éluion 2,8.

Le chromatogramme de cet essai d'orientation (fig. 1) montre qu'on obtient sans difficultés du gadolinium pur, les traces d'euporium se concentrant dans les fractions intermédiaires de samarium et gadolinium. En ce qui concerne les éléments précédant le gadolinium, on a affaire, à chaud comme à froid, à une chromatographie d'éluion avec $[\text{Zn}(\text{EDTA})]^{2-}$ comme éluant.

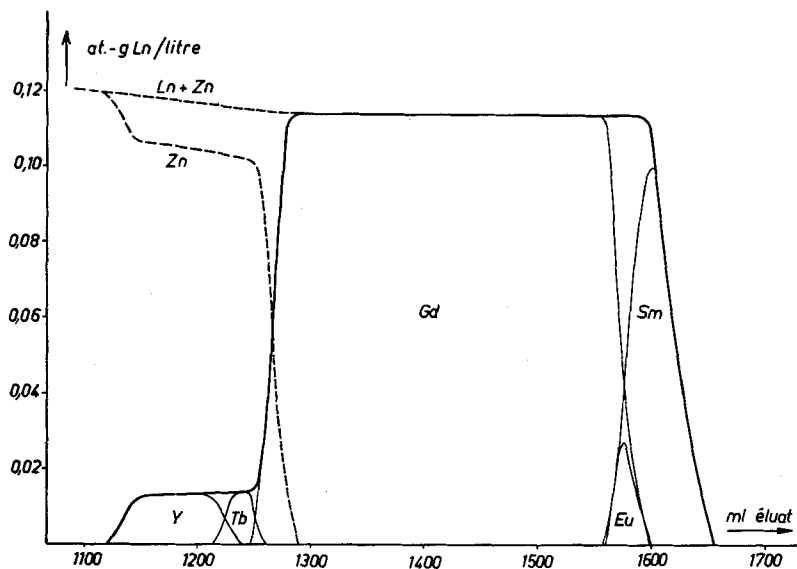


Fig. 1. Chromatogramme de l'éluion d'un concentré de Gd par EDTA à 78°

2.2. Chromatographie préparative (Résultats v. tableau I).

Technique de travail. Les colonnes d'échangeurs (\varnothing int. 4,0 cm) contiennent 2,86 l de résine Dowex 50 W \times 8 200–400 mesh, sous forme Zn^{2+} . Voulant effectuer l'éluion à pH 3,0, nous avons placé une petite colonne en tête de batterie pour retenir les premiers éléments de la série (La, Ce et Pr) [1]; cette colonne, munie d'un robinet d'échappement, sert également au dégazage final de la solution d'éluion. Les colonnes sont placées dans un bac d'eau thermostatisée à 80°C.

La solution de charge de $\text{NH}_4[\text{Ln}(\text{EDTA})]$ 0,1M est préparée à partir d'oxydes dont la composition est donnée au Tableau I. Le volume de résine à charger initialement, calculé comme indiqué précédemment [1], est de 1,1 l jusqu'à la limite inférieure du gadolinium. En réalité, nous avons chargé 0,78 at.-g de terres rares, correspondant à un volume V_i de 1,2 l jusqu'au Gd; le volume occupé par la paire Eu + Gd est de 0,78 l; il reste un volume ($V_f - V_i$) de 1,66 l disponible pour l'éluion, ce qui correspond à un parcours de $1,66/0,78 = 2,13$ (au lieu de 2,5 exigé pour 75°C par la théorie).

Après la charge, la petite colonne de tête est déconnectée et éluee en vrac (composition de l'effluent: fraction b du Tableau I). L'éluion des colonnes principales est effectuée avec un éluant 0,1M en EDTA tamponné par de l'acétate d'ammonium pour obtenir un pH 3,0 dans les colonnes; la composition des fractions de l'éluat est donnée au Tableau I.

Vitesse d'éluion: $0,33 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$; volume d'éluant utilisé: 16,5 l; concentration des fractions a6 à a8: 0,118 at.-g Ln/l. Analyse des éluats: selon [5]. La pureté des oxydes obtenus a été contrôlée par spectrographie d'arc (Spectrographic Analyser ARL 36000-1).

Tableau I. *Purification du gadolinium par élution à 80° C par EDTA 0,1M*

fract.	at.-g % Ln élué	composition des fractions en at.-g % de								
		Dy	Y	Tb	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	Ce+ La
a1	0,55	100								
a2	3,01	50,20	49,80							
a3	1,32		100							
a4	2,21		8,75	91,20	0,05					
a5	4,64			3,85	96,15					
a6	50,90				100					
a7	6,22				63,60	16,85	19,55			
a8	19,55						100			
b	11,60			0,40	1,30	traces	69,20	21,40	2,60	5,10
départ	100	2,10	3,10	2,30	59,00	1,05	29,00	2,50	0,35	0,60

3. Dosage de l'europtium. – La méthode d'analyse des terres rares par chromatographie de déplacement, publiée antérieurement [9] permet de doser facilement les terres cériques, à l'exception de l'europtium et du gadolinium qui ne se laissent pas séparer à température ambiante avec l'éluant EDTA. (Pour les terres yttriques, on rencontre quelques difficultés dont nous traiterons dans une publication ultérieure.) Comme nous l'avons montré ci-dessus, l'europtium se sépare facilement du gadolinium lorsqu'on effectue la chromatographie à température élevée, sans que la séparation des autres terres rares en soit affectée; ce fait permet le dosage simultané de toutes les terres cériques, y compris l'europtium, à condition d'opérer à une température d'au moins 80°.

3.1. *Technique de travail.* On fait passer la solution à analyser, contenant environ 0,03 mat.-g de terres rares, à travers une petite quantité de résine (forme Na⁺ s'il s'agit de sels simples ou Cu⁺⁺/H⁺ dans le cas de sels complexes) qu'on transvase ensuite dans la colonne de chromatographie contenant de la résine *Dowex 50W X4*, >400 mesh, chargée de Cu⁺⁺/H⁺ et d'une faible quantité de morine adsorbée [9]; l'appareillage utilisé est similaire à celui décrit antérieurement [9] [5], sauf que sa colonne capillaire a 1 mm de diamètre intérieur.

La chromatographie est effectuée à 80° sous une pression d'environ 100 Torr, avec une solution 0,04M en Na₂H₂(EDTA) contenant CH₃COONa en quantité calculée pour obtenir un pH de 3 dans la colonne de séparation. Après environ 10 h, on peut mesurer sous éclairage UV. les longueurs des différentes bandes. Le rapport de la longueur d'une bande individuelle à la longueur totale de la zone des terres rares donne la fraction ionique de l'élément correspondant.

3.2. *Validité de la méthode à 80°.* La méthode utilisée à température ordinaire est basée sur le fait que le rapport Ln³⁺/Na⁺ sur la résine est constant dans toute la bande contenant les terres rares. Pour démontrer la validité de la méthode à 80°, nous avons effectué non seulement des analyses de mélanges de composition connue (voir sous 3.3), mais encore six chromatographies d'étalonnage sur deux colonnes capillaires de diamètres différents, calibrées exactement au moyen de Hg; en multipliant la longueur l_i d'une bande par le facteur $f = d_i^2/d_0^2$ (d_i = diamètre intérieur en mm; d_0 = 1 mm), on obtient la longueur l_0 correspondant au même volume dans une colonne de 1 mm de diamètre intérieur. Le tableau II donne les résultats des six chromatographies effectuées avec des mélanges de deux (No 3 et 6) ou de trois terres rares à des concentrations rigoureusement connues.

Tableau II. *Chromatographies d'étalonnement*
 ($l_0 = l_i \cdot f =$ longueur de bande sur colonne de 1 mm \varnothing int.)

Essai Nr.	mat.-g Sm	l_0 mm	mat.-g Eu	l_0 mm	mat.-g Gd	l_0 mm
1	0,0060	23,4	0,0060	22,8	0,0060	23,8
2	0,0075	30,0	0,0075	28,5	0,0075	30,0
3	—	—	0,0075	29,5	0,0075	29,4
4	0,0150	58,7	0,0150	57,4	0,0150	58,9
5	0,0150	59,2	0,0150	58,6	0,0150	60,0
6	—	—	0,0225	86,4	0,0225	88,7

On peut en conclure que la densité de charge sur la résine est indépendante des terres rares utilisées. La fig. 2 montre la proportionnalité entre la longueur des bandes et les mat.-g de terre rare.

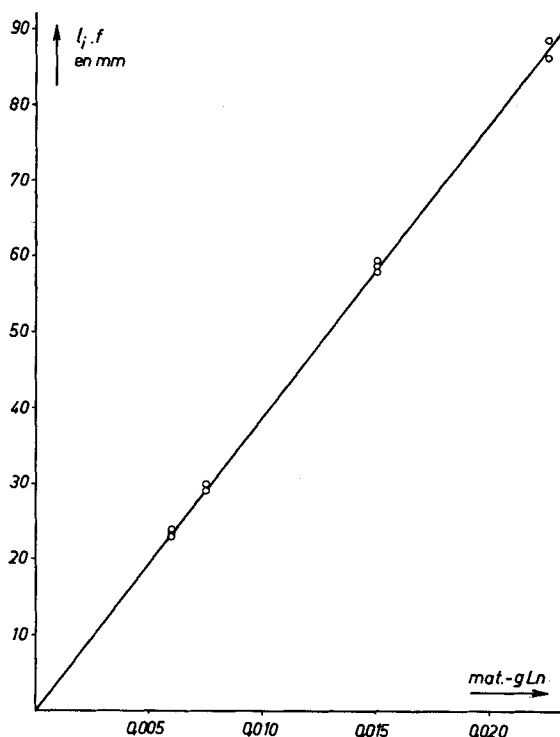


Fig. 2. *Chromatographies d'étalonnement*
 ($l_i \cdot f = l_0$: longueur de bande sur colonne de 1 mm \varnothing int.)

3.3. *Exemple d'analyse.* Un mélange de trois éléments Sm, Eu et Gd a été analysé en parallèle sur deux colonnes; la chromatographie à 80° a duré 14 h. Les résultats en at.-g % sont fournis par la relation $100 \cdot l_i/l_t$ ($l_i =$ longueur d'une bande, $l_t =$ longueur totale de la zone des terres rares). Le tableau III montre la très bonne reproductibilité du dosage.

Tableau III. Dosage chromatographique d'un mélange synthétique de Sm-Eu-Gd

Elément	at.-g %	at.-g %	trouvé		erreur relative
	donné	A	B	moyenne	
Sm	44,30	44,00	44,20	44,10	-0,5%
Eu	12,40	12,05	12,35	12,20	-1,6%
Gd	43,30	43,95	43,45	43,70	+0,9%

Ce travail fait partie d'un projet subventionné par le *Fonds National de la Recherche Scientifique* que nous remercions sincèrement de son aide précieuse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Communication précédente: *Helv.* 52, 1847 (1969).
 [2] *J. E. Powell & F. H. Spedding*, *Chem. Engng. Prog. Symp. Series* [24] 55, 101 (1959).
 [3] *B. Tremillon*, *Bull. Soc. chim. France* 1958, 1621.
 [4] *M. Randin*, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1959.
 [5] *M. Randin & G. Brunisholz*, *Helv.* 46, 2107 (1963).
 [6] *G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg*, *Helv.* 37, 937 (1954).
 [7] *J. E. Powell & H. R. Burkholder*, *J. Chromatogr.* 29, 210 (1967).
 [8] *G. Brunisholz & R. Roulet*, *Chimia* 21, 188 (1967); *R. Roulet*, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne, 1966.
 [9] *G. Brunisholz & J. P. Quinche*, *Chimia* 13, 331 (1959); *G. Brunisholz & R. Moret*, *Chimia* 15, 313 (1961).

15. Isolierung von (-)-allo-Muscarin aus *Amanita muscaria*

33. Mitteilung über Inhaltsstoffe von Fliegenpilzen¹⁾

von **E. Schleusener** und **C. H. Eugster**

Organisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(4. XII. 69)

Zusammenfassung. Aus Fliegenpilzen (*Amanita muscaria*) wurde (-)-allo-Muscarin isoliert.

In der 30. Mitteilung dieser Reihe [2] wurde der gas-chromatographisch-analytische Nachweis von allo-Muscarin, *epi*-Muscarin und vermutlich *epiallo*-Muscarin in Mutterlaugen von Muscarinpräparaten aus *Amanita muscaria* (*L. ex Fries*) *Hooker* erbracht. Um abzuklären, welcher Antipode im Pilz vorliegt, haben wir nun allo-Muscarin mikropräparativ isoliert:

90 mg Muscarinchlorid-Mutterlaugenpräparat²⁾, in 4 Ansätzen in Pyrexröhrchen bei 200–240°/0,0001 Torr pyrolysiert, ergaben 37 mg ätherlösliche Norbasen, die wir chromatographisch nach dem früher beschriebenen Verfahren [3] an Aluminiumoxid trennten. Fraktion 12 (Benzol + 5% Methanol) ergab 7 mg allo-Normuscarin, das noch 10% einer unbekannteren Verunreinigung, sowie eine Spur *epi*-Normuscarin enthielt. In den Fraktionen 13 und 14 befanden sich 17 mg Normuscarin mit Spuren von allo-Normuscarin.

¹⁾ 32. Mitteilung siehe [1].

²⁾ Entspricht Probe Nr. 3 aus Tabelle in [2].